Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R.

ИЗВЕСТИЯ

АКАДЕМИИ НАУК СССР

Otdel. Khim. Nauk

ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

No. 6

ИЮНЬ

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА · 1958

Адрес редакции: Москва, Ленинский проспект, 14.
Отделение химических наук

Технический редактор *Т. А. Михайлова*

Подписано к печати 19/VI 1958 г. Т-06339 Формат бумаги $70\times108^1/_{16}$. Бум. л. 4,5
Печ. л. 12,33 Уч.-изд. л. 14,2 Тираж 3215 экз. Заказ 381

2-я типография Издательства Академии наук СССР. Москва, Шубинский пер., 10

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 6

А. Ф. КАПУСТИНСКИЙ

ЗАКОН АВОГАДРО И НЕКОТОРЫЕ НОВЫЕ ЕГО ФОРМУЛИРОВКИ *

Исполнилось сто лет со дня смерти итальянского ученого Лоренцо Романо Амедея Карло Авогадро ди Кваренга э ди Черетто (1856—1956) [1]. В основе современной атомно-молекулярной теории лежит высказанная Авогадро в 1811 г. гипотеза о равенстве чисел молекул в равных объемах газов при одинаковых температурах и давлениях [2]. Гипотеза, получившая признание в науке далеко не сразу, уже после смерти ее автора, в сущности говоря, лишь после Конгресса в Карлсруе (1860 г.), на котором Канниццаро убедительно показал все ее преимущества, вскоре была выведена Клаузиусом и Максвеллом из кинетической теории идеальных газов, исходя из равного распределения энергии по степеням свободы. Менделеев не только правильно оценил огромную роль этой гипотезы в науке, но и активно содействовал ее утверждению в химии [3], дав вывод формулы $M = 2D$, которая, как это и отмечает Фаерштейн [4], должна по праву именоваться формулой Авогадро-Менделеева. К началу текущего века эту гипотезу стали уже рассматривать как закон, и, например, Нернст [5] считал этот закон, лежащим в основе теоретической химии наравне с термодинамикой. С течением времени закон Авогадро не только получил решающие экспериментальные подтверждения, но и был распространен на некоторые новые области науки. Самым естественным было распространение закона на состояния, проявляющие известную аналогию с газами.

Как известно, основной идеей физической теории растворов Вант-Гоффа является идея о близости растворенного и газообразного состояний вещества. Это позволило автору названной теории установить, что при одинаковых температурах и осмотических давлениях равные объемы растворов содержат равное число растворенных молекул — формулировка, которую правильно было бы именовать законом Авогадро-Вант-Гоффа.

Внимание Вант-Гоффа было сосредоточено на растворах неэлектролитов. Изучая электролиты, Аррениус пришел к представлению о диссоциации на ионы, которое постепенно развилось в теорию сильных электролитов как систем, полностью диссоциированных. Само собой разумеется, что, поскольку такие системы не содержат недиссоциированных молекул растворенного тела, оказывается возможной еще одна формулировка, также относящаяся к растворам и также опирающаяся на представление об осмотическом давлении: при одинаковых температурах и осмотических давлениях равные объемы растворов сильных электролитов содержат равные числа ионов. Поскольку ионы представляют собой качественно отличные формы материи сравнительно с молекулами и поскольку электролитные растворы имеют большое значение в химии, эта дополнительная формулировка также имеет право существования; ее можно было бы назвать формулировкой закона Авогадро-Аррениуса.

---

* Доклад на первом заседании коллоквиума по физико-химическому анализу Института общей и неорганической химии Академии наук СССР, Москва, 13 декабря 1956 г.

Хотя предельный характер вышеприведенных обобщений ясен и хотя давно уже известно, что как для газов, так и для растворов простые законы строже выполняются при крайних разведениях, т. е. при малых давлениях газов или же при активностях растворов, близких к единице, этот вопрос не был достаточно выяснен до появления классических иследований Даниеля Бертло [6], позволивших дать точную формулировку закона, ставшего одним из самых строгих и безукоризненных законов физической химии, который принято называть законом Авогадро-Бертло [7]: в равных объемах газов при одинаковых температурах и бесконечно малых давлениях содержится одинаковое число молекул. Само собой разумеется, что такое же уточнение, касающееся бесконечно малого осмотического давления, должно быть внесено и в формулировки, относящиеся к растворам.

Переход к предельным состояниям и применение метода предельных плотностей позволили определять молекулярные веса газообразных веществ почти с рекордной точностью. В настоящее время объем грамм-моля и число Авогадро относятся уже к так называемым фундаментальным физическим константам. Хорошим примером тщательности, достигнутой в оценках этих величин, является недавно опубликованная работа Дю-Монд и Коэна [8], применивших метод наименьших квадратов к анализу наиболее точных оценок числа Авогадро, полученных при помощи шестнадцати (1) разнообразных экспериментальных методов и нашедших:

$$N = 6{,}02472\,(\pm 0{,}00036)\cdot 10^{23}$$

Поскольку закон Авогадро относится к числу законов идеальных газов, он должен быть применим к системам, частицы которых являются не зависимыми друг от друга и обладают весьма малым межмолекулярным взаимодействием. Этой модели хорошо отвечают газы, находящиеся под малыми давлениями. Казалось бы, что его перенесение на область растворов является значительно менее строгим и должно быть сопряжено с заметными отклонениями, обусловленными наличием заметных сил взаимодействия растворенных частиц как друг с другом, так и с частицами растворителя. Однако хотя и с несколько меньшей точностью, данное обобщение и здесь соблюдается удовлетворительно.

До сих пор мы рассматривали объемы, в которых находятся атомы, ионы и молекулы. Интересно было бы перейти к объемам самих ионов и молекул. В этом случае роль элементарных частиц играют уже электроны, заполняющие данный объем. Роль давления в ионах играет заряд, стягивающий электроны в объем данной сферы, т. е. положительный заряд иона, который можно рассматривать как точечный и как расположенный в центре иона. По отношению к этому центру электроны локализуются на различных энергетических уровнях, описываемых квантовой химией. Однако допустимо говорить о некоторой усредненной картине и понимать под средней плотностью электронного облака в ионе отношение общего числа электронов к общему же объему иона. Разумеется, здесь уже неосуществима та точность, которая характерна для газовых систем, поскольку взаимодействие частиц здесь проявляется значительно сильнее, чем в случае газов. Однако нетрудно показать, что закон знаменитого итальянского ученого проявляется и здесь, по крайней мере если рассматривать те ионы, которые по аналогии с идеальными газами можно было бы назвать идеальными ионами, т. е. восьмиэлектронные ионы (преимущественно катионы) благородно газового типа, строение которых наиболее близко к идеально-сферической симметрии.

Для таких ионов, как было показано нами ранее [9], эффективный радиус (r) может быть с хорошим приближением выражен через общее число электронов (m) и валентность или же заряд иона (η) формулой, не содержащей никаких эмпирически подобранных коэффициентов пропорциональности:

$$r = \frac{\lg m}{\eta^{1/3}}. \qquad (1)$$

Рассматривая таким образом электроны, движущимися в среднем равномерно, наподобие газа, в объеме, равном эффективному сферическому объему иона, размер которого зависит от сил притяжения электронов к точечному ядру, причем эти силы в расчете на единицу поверхности могут быть уподоблены давлению, нетрудно вывести простое уравнение состояния:

$$\eta \cdot V = \text{const}, \tag{2}$$

которое, как это было показано нами ранее, оправдывается на опыте почти так же хорошо, как и соответствующее ему уравнение Бойля-Мариотта в случае газов [9]. Входящий в это уравнение объем получается по обычной формуле:

$$V = \frac{4}{3}\pi r^3$$

подстановкой в нее радиусов из формулы (1):

$$V = \frac{4}{3}\pi \cdot \frac{(\lg m)^3}{\eta}. \tag{3}$$

Поскольку уравнение типа Бойля-Мариотта оказывается хорошо применимым не только для газов и для растворов, но и для электронного газа в объеме иона, естественно применить и более общее уравнение состояния Менделеева — Клапейрона:

$$pV = nRT, \tag{4}$$

которое для постоянной температуры дает применительно к плотности газа $\left(d = \frac{n}{V}\right)$ пропорциональность между давлением и плотностью:

$$p = dRT$$

или

$$d = Ap,$$

где $\frac{1}{RT} = A$ — постоянная величина. Аналогично для электронного газа должно соблюдаться выражение:

$$d = A\eta. \tag{5}$$

Из уравнения (5) следует, что для всех ионов одного и того же заряда средняя электронная плотность d, т. е. число электронов в одном кубическом ангстреме, должна быть постоянной. Это легко проверить (табл. 1), так как необходимые материалы для всех ионов восьмиэлектронной конфигурации и для различных зарядов хорошо известны.

При рассмотрении данных, собранных в табл. 1, обращает на себя внимание действительно подтверждаемая опытом закономерность постоянства средней электронной плотности для всех ионов одного и того же заряда. Несмотря на то что как числа электронов, так и объемы ионов варьируют в широких пределах, почти в шесть раз, средняя плотность электронного газа остается неизменной *.

Полученные средние значения плотности электронного газа для каждого данного заряда также оказываются пропорциональными «давлению», т. е. заряду иона, как это вытекает из уравнения (5). Эмпирический коэффициент пропорциональности A равен 2,5 (табл. 2).

* Предлагаемые выводы являются более простым приближением к проблеме уравнения состояния электронного газа, чем это дается статистикой Ферми—Дирака [10]. В известной мере оно дополняет последнюю представлением об идеальном ионном состоянии, сохраняя по-прежнему расчеты вырожденного состояния. Поэтому мы и не обсуждаем понятия «температура», а говорим лишь об одинаковости условий, сравнивая ионы. Интересно, что статистика дает постоянство аналога закона Бойля—Мариотта, в отличие от теории газов, независимое от температуры, а потому уравнение состояния для электроники фактически сводится лишь к связи между давлением и объемом, как это и делается нами в настоящей статье.

Таблица 1

Зависимость средней плотности электронного газа в ионе от заряда иона

Ион	Число электронов, m	Объем в $Å^3$, V	Средняя плотность электронного газа d	Ион	Число электронов, m	Объем в $Å^3$, V	Средняя плотность электронного газа d
При «давлении», равном единице (т. е. заряд иона $\eta = 1$)				При «давлении», равном трем (т. е. заряд иона $\eta = 3$)			
Na	10	3,94	2,6	Al	10	(0,78)	(12,5)
K	18	9,86	1,8	Sc	18	2,40	7,5
Rb	36	13,85	2,6	Yt	36	4,99	7,2
Cs	54	18,82	2,9	La	54	7,61	7,1
Среднее значение плотности			2,5	Среднее значение плотности			7,3
При «давлении», равном двум (т. е. заряд иона $\eta = 2$)				При «давлении», равном четырем (т. е. заряд иона $\eta = 4$)			
Mg	10	1,94	5,3	Si	10	(0,25)	(33,3)
Ca	18	4,99	3,6	Ti	18	1,10	16,3
Sr	36	8,58	4,2	Zr	36	2,76	12,8
Ba	54	12,25	4,4	Ce	54	4,45	12,3
Среднее значение плотности			4,4	Среднее значение плотности			13,8

Примечание. Ионы алюминия и кремния дают резкие отклонения; относящиеся к ним данные заключены в скобки и не приняты во внимание при расчете средних величин.

Однако эта пропорциональность соблюдается довольно грубо; как это видно из табл. 2 и как это и следует из теории, для наивысшей из рассмотренных плотностей, для заряда 4, имеет место значительное расхождение между цифрами 2-го и 3-го рядов. В самом деле, чем выше заряд иона, тем больше «сжатие», испытываемое электронным газом, тем большими

Таблица 2

Проверка пропорциональности плотности электронного газа заряду иона ($d = 2{,}4 \cdot \eta$)

Заряд иона η		1	2	3	4
Среднее значение плотности электронного газа, d	найденное (табл. 1)	2,5	4,4	7,3	13,8
	вычислен. по уравнению $d = 2{,}4\,\eta$	2,4	4,8	7,2	9,6

должны быть отклонения от простых идеальных законов состояния такой системы. Анализ этих отклонений представляет самостоятельный интерес: они должны расти с ростом заряда иона гораздо быстрее, чем растут с давлением отклонения от законов идеальных систем в случае газов, поскольку они приблизительно пропорциональны произведению зарядов (+ и —), т. е., иными словами, пропорциональны квадрату валентности. Чтобы вместо приближенных оценок ближе подойти к реальной картине, соединим плавной кривой все точки, отвечающие среднему значению плот-

ности электронного газа (табл. 1) в их зависимости от заряда иона (см. фиг. 1). Мы получаем резко растущую вверх кривую, стремящуюся в бесконечность уже при значениях η, достигающих шести. В этом одно из объяснений хорошо известного в кристаллохимии факта отсутствия в любых решетках ионов валентности, равной шести и выше. Ионы высоких валентностей, больших чем пять, не могут быть реализованы в кристаллах, так как это требовало бы бесконечно большой плотности электронного газа в ионе, что невозможно.

Итак, простые газовые законы применимы и к растворам и к электронам в объеме иона. Но если в первом случае вместо давления обычного фигурирует осмотическое давление, то во втором ту же роль играет заряд иона. Теперь, после приведенного выше подробного рассмотрения этого вопроса, можно сделать следующий шаг и перейти уже непосредственно к закону Авогадро. Для этого можно использовать вывод, во всех основных чертах напоминающий вывод закона Авогадро из кинетической теории газов, но отнюдь с ним не тождественный, как видно это из примечания на стр. 659.

Пусть мы имеем два иона равного объема и находящихся при одинаковых условиях.

Равенство «давлений» (зарядов) запишем, как

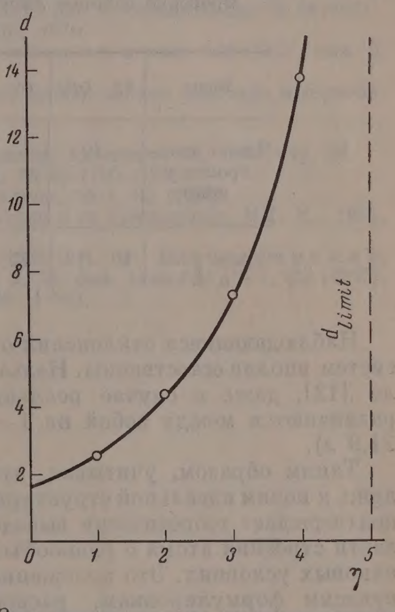
$$\eta_1 = \eta_2 \qquad (6)$$

и равенство объемов $V_1 = V_2$ ср. (3), как

$$\frac{4}{3}\pi\frac{(\lg m_1)^3}{\eta_1} = \frac{4}{3}\pi\frac{(\lg m_2)^3}{\eta_2}. \qquad (7)$$

Оба равенства, (6) и (7), одновременно удовлетворяются только в том случае, если

$$m_1 = m_2, \qquad (8)$$



Зависимость среднего значения плотности электронного газа в объеме иона (d) от заряда иона (η); d_{limit} — предельная, бесконечно большая плотность электронного облака, отвечающая пятизарядному иону в решетке твердого тела

что и требовалось доказать. Следовательно, в равных объемах двух ионов при одинаковых условиях содержится равное число электронов. Это и есть закон Авогадро, распространенный на атомную электронику.

Поскольку, практически трудно подобрать равнообъемные ионы одинакового заряда, проще привести доказательство правильности закона Авогадро в этой новой области, заимствованное из кристаллохимии анионов [11].

Гидридные ионы элементов шестой группы системы Менделеева образуются глубоким внедрением протона в электронные оболочки:

$$[:\ddot{\mathrm{X}}:]^{=} + \overset{+}{\mathrm{H}} \rightarrow [:\ddot{\mathrm{X}}\mathrm{H}:]^{-},$$

подтверждением чему являются их ничтожно малые дипольные моменты порядка $0{,}5 \cdot 10^{-18}$. Вычисляя их объемы из радиусов, следует учесть дополнительный эффективный объем, приходящийся на долю протона, что, сугубо провизорно, можно сделать, вводя одинаковую во всех случаях поправку к радиусам в 0,1 Å. Эти ионы сферичны и обладают восьмиэлект-

ронным окружением. Как видно из табл. 3, равнообъемность ионов, содержащих одинаковое число электронов, подтверждается: изоэлектронные ионы галоидов и гидридных анионов шестой группы обладают практически одинаковыми объемами, причем, как и следовало ожидать, эта правильность соблюдается тем точнее, чем большим является число электронов иона. К сожалению, мы вынуждены ограничиться только приведенными примерами, так как кристаллохимия предоставляет для этого очень мало возможностей.

Таблица 3

Проверка законов Авогадро на примере однозарядных анионов

Ионы	F^-	OH^-	Cl^-	HS^-	Br^-	HSe^-	J^-	HTe^-
Число электронов в ионе	10		18		36		54	
Объем иона в Å^3	10	12	25	28	32	34	45	45

Наблюдающиеся отклонения от среднего значения для таких сложных систем вполне естественны. Нельзя забывать, что, как показал еще Бертло [12], даже в случае реальных газов грамм-молекулярные объемы различаются между собой на 1—2% (например, H_2 22,4, HCl 22,2, SO_2, 21,9 *л*).

Таким образом, учитывая, что все сказанное выше следует относить лишь к ионам идеальной структуры, мы видим, что опыт удовлетворительно подтверждает теоретически выведенное следствие закона Авогадро в области строения атома о равнообъемности изоэлектронных ионов при одинаковых условиях. Это положение может быть добавлено к уже существующим формулировкам, расширяющим области применения закона Авогадро.

ВЫВОДЫ

1. За столетие, прошедшее со дня смерти великого итальянского ученого Авогадро (1856—1956 гг.), высказанная им в 1811 г. гипотеза о равенстве чисел молекул газа в равных объемах и при одинаковых внешних условиях, стала основой современной атомно-молекулярной теории; ее можно рассматривать не как гипотезу, а как закон природы.

2. Область применения этого важного обобщения оказалась значительно более широкой, чем это мог ожидать сам автор обобщения. Так, с течением времени были даны следующие новые формулировки; при одинаковых условиях: а) равные объемы растворов содержат равные числа молекул (закон Авогадро-Вант-Гоффа); б) равные объемы растворов содержат равные числа ионов сильных электролитов (закон Авогадро-Аррениуса).

Строгая формулировка применительно к газам гласит: в равных объемах двух газов при одинаковых температурах и при бесконечно малых давлениях содержится равное число молекул (закон Авогадро-Бертло).

3. Аналогия между молекулярным газом и электронным газом в объеме иона идеально сферической формы — восьмиэлектронного иона благородно газовой конфигурации — позволяет дать новую формулировку за-

кона Авогадро, поддерживаемую имеющимися опытными данными: в равных объемах двух ионов при одинаковых условиях содержится равное число электронов.

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Академии наук СССР

Поступило
3. IV. 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Ф. Капустинский, Хим. наука и пром-сть, № 1, 95 (1956).
2. A. Avogadro, J. Phys. Chim. et d'Histoire nat. v. Delametherie, 73, 58 (1811).
3. Д. И. Менделеев, Основы химии, СПб, 1870.
4. М. Г. Фаерштейн, Тр. Ин-та истории естествозн. и техн. АН СССР, вып. 6, 68 (1955).
5. В. Нернст, Теоретическая химия с точки зрения закона Авогадро и термодинамики, СПб, 1904.
6. D. Berthelot, J. Phys. 8, 263 (1899).
7. А. В. Раковский, Курс физической химии, Химиздат, М., 1939, стр. 26.
8. J. du Mond, R. Cohen, Phys. Rev. 94, № 6, 1790 (1954).
9. А. Ф. Капустинский, Ж. неорган. химии, № 1, 82 (1956).
10. С. П. Гамбош, Статистическая теория атома и ее применения, ИЛ, М., 1951, стр. 16.
11. C. West, J. Phys. Chem. 39, № 4, 493 (1935); А. Ф. Капустинский, И. А. Маколкин и Л. Кришталик, Ж. физ. химии 21, № 1, 125 (1947).
12. D. Berthelot, Z. Elektrochem. 10, 620 (1904).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 6

*А. В. КИСЕЛЕВ, В. В. ХОПИНА и Ю. А. ЭЛЬТЕКОВ**

АДСОРБЦИЯ СМЕСИ ТОЛУОЛА И ГЕПТАНА НА СИЛИКАГЕЛЯХ И САЖАХ

Величина адсорбции углеводородов зависит от строения молекул самих углеводородов, природы и структуры адсорбента, состава раствора и температуры. Эти факторы влияют на величину адсорбции, изменяя ее в ту или иную сторону. Изучение адсорбции углеводородов из жидких смесей представляет поэтому большой теоретический интерес; оно имеет и важное практическое значение, так как должно помочь развитию адсорбционно-хроматографического разделения сложных смесей углеводородов. Литературные данные [1—8] по адсорбции жидких смесей углеводородов и их хроматографическому разделению рассмотрены в обзорах [9,10], поэтому здесь мы не будем на них останавливаться. В этих работах вопрос о влиянии структуры адсорбента на величину адсорбции не изучался; для адсорбционного исследования применялись в основном лишь тонкопористые силикагели.

Настоящая работа является продолжением серии наших работ по адсорбции из жидких смесей углеводородов [9, 11, 12] и посвящена изучению адсорбции толуола из растворов в гептане на силикагелях различной структуры. Многими авторами [4, 6, 13, 14] эта система рекомендуется для определения удельной поверхности катализаторов и адсорбентов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Силикагели. Нами были использованы три образца силикагелей: широкопористый образец КСК-1, образец Т с несколько смешанной пористостью и тонкопористый образец КСМ-2. Силикагель КСК-1 был очищен обработкой парами азотной кислоты и многократной промывкой соляной кислотой (1 : 3) и дистиллированной водой. Условия промывки силикагеля КСМ-2 указаны в работе [15]. Силикагель Т не промывался. Поверхность широкопористого силикагеля КСК-1 была определена по адсорбции паров метанола в работе [16], по адсорбции паров бензола и по адсорбции фенола из растворов в гептане в работе [11]; она составляла 340 *м²/г*. Поверхности неоднородно пористого силикагеля Т [16] и тонкопористого силикагеля КСМ-2 [15] были определены соответственно по адсорбции паров метанола и азота. Структурные характеристики даны ниже в таблице.

Углеводороды толуол и гептан были очищены перегонкой на ректификационной колонке; их физические константы: толуол — d_4^{20} 0,8656; n_D^{20} 1,4950; т. кип. 110—111° (748 *мм*); н. гептан — d_4^{20} 0,6837; n_D^{20} 1,3885; т. кип. 97,8—98,2° (754 *мм*).

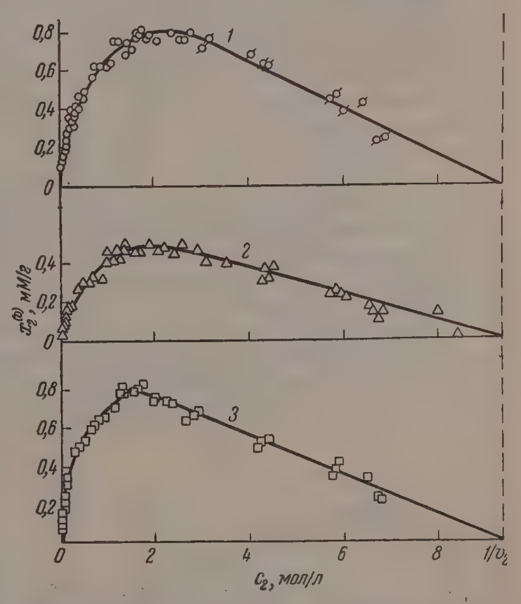
Измерения адсорбции из растворов. В ампулу с навеской силикагеля m в 2—3 *г* заливался объем $v = 5$ *мл* раствора

* При участии А. Л. Клячко-Гурвича.

известной объемной концентрации c_2^0. Ампула запаивалась и встряхивалась в термостате до достижения адсорбционного равновесия. После этого определялась равновесная концентрация c_2. Величина адсорбции определялась по обычной формуле

$$x_2^{(v)} = \frac{v\,(c_2^0 - c_2)}{m}, \tag{1}$$

дающей избыток толуола в адсорбционном объеме по сравнению с его содержанием в равном объеме равновесного раствора [9]. Концентрации растворов определялись при помощи интерферометра по калибровочной кривой [17]. Калибровочная кривая была снята в интервале концентраций от чистого гептана до чистого толуола, т. е. до $c_2 = \frac{1}{v_2} = 9{,}4$ *мол/л* (v_2—молярный объем толуола). В области высоких концентраций для веществ, показатели преломления которых сильно разнятся, шкалы компенсатора может не хватить. В этом случае берется более короткая кювета либо строится дополнительная кривая с эталонным раствором или другой жидкостью. Мы использовали кювету с клином, которая сокращает толщину слоя раствора до 1 *мм* и позволяет снять калибровочную кривую без эталонных растворов в пределах концентраций от 0 до 3 *мол/л*. При построении калибровочной кривой в интервале концентраций от 3 до 7 *мол/л* в качестве эталонной жидкости был применен циклогексан. В этом интервале концентраций калибровочная кривая снималась лишь на отдельных интервалах концентраций: 4,0—4,8 *мол/л*, 5,6—6,6 *мол/л*, 7,6—8,0 *мол/л* и 8,6—9,4 *мол/л*, что позволяло экономить углеводороды, не уменьшая точности измерения величины адсорбции. На каждом из таких участков на изотерме снималось по нескольку точек.



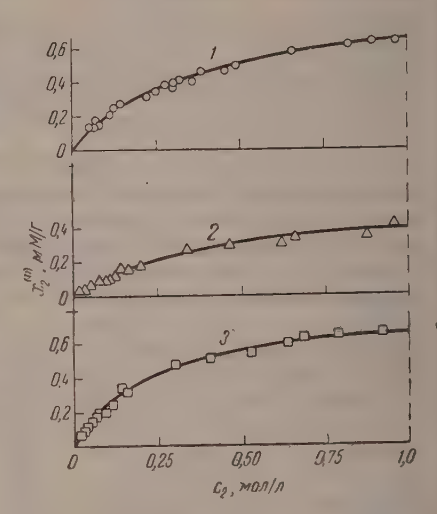
Фиг. 1. Опытные изотермы адсорбции толуола из растворов в гептане: *1* — на силикагеле КСК-1; *2* — на силикагеле Т; *3* — на силикагеле КСМ-2 (○ — точки, полученные А. Л. Клячко-Гурвичем)

О п ы т н ы е и з о т е р м ы а д с о р б ц и и. На фиг. 1 показаны полученные нами изотермы адсорбции толуола из растворов в гептане при 20° на силикагелях различной структуры в расчете на 1 *г*, т. е. кривые $x_2^{(v)}(c_2)$. На фиг. 2 в более крупном масштабе даны их начальные участки. Из фиг. 1 видно, что в данном случае неограниченно взаимно растворимых компонентов изотермы проходят через максимум, причем толуол адсорбируется положительно во всем интервале концентраций в соответствии с повышенной энергией адсорбции на силикагелях ароматических углеводородов, образующих π-комплексы с гидроксилами кремнекислоты на поверхности [9,12,18,19]. В области высоких концентраций наблюдается близкое к линейному падение величин адсорбции.

А б с о л ю т н а я и з о т е р м а а д с о р б ц и и д л я к р у п н о п о р и с т о г о с и л и к а г е л я. Сопоставление полученных дан-

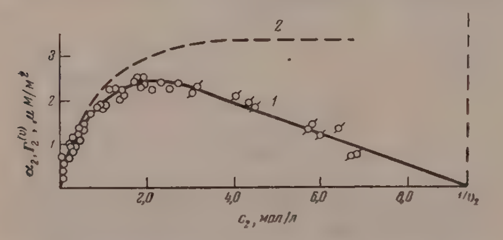
ных между собой для выяснения влияния сужения пор, а также сопоставление с литературными данными по адсорбции из растворов толуол—гептан и из других бинарных растворов углеводородов следует проводить, выразив величины адсорбции в абсолютных единицах $\Gamma_2^{(v)} = \frac{x_2^{(v)}}{s}$, т. е. рассчитав их на единицу поверхности адсорбентов s. Абсолютная изотерма адсорбции толуола из растворов в гептане может быть получена для силикагеля КСК-1, так как в этом случае поверхность, определенная по адсорбции паров метанола, доступна и для адсорбции более крупных молекул [11]. Полученная так для силикагеля КСК-1 абсолютная изотерма дана на фиг. 3. Максимальная величина $\Gamma_2^{(v)} = 2{,}4\mu\ M/м^2$, что соответствует уже почти полному вытеснению гептана с поверхности силикагеля. С дальнейшим ростом концентрации поверхность покрывается толуолом еще более плотно. В этом случае по наклону нисходящей ветви этой изотермы, как и в случае адсорбции бензола [11], можно определить толщину адсорбционного слоя толуола по формуле:

$$\tau = -\left(\frac{\partial \Gamma_2^{(v)}}{\partial c_2}\right)_{\alpha_2 = \alpha_{2\infty}}, \qquad (2)$$



Фиг. 2. Начальные участки опытных изотерм адсорбции толуола из растворов в гептане: *1* — на силикагеле КСК-1; *2* — на силикагеле Т; *3* — на силикагеле КСМ-2

где α_2 — полное содержание толуола в адсорбционном слое, а $\alpha_{2\infty}$ — его предельное значение, когда адсорбционный слой целиком заполнен толуолом [9]. Полученная отсюда величина τ равна 3,7 Å, что действительно совпадает с ван-дер-ваальсовой толщиной бензольного кольца. Таким образом, при адсорбции из растворов в гептане на силикагелях молекулы толуола ориентируются параллельно поверхности силикагеля, адсорбция остается мономолекулярной и τ является постоянной.



Фиг. 3. Абсолютные изотермы при адсорбции толуола из растворов в гептане на силикагеле КСК-1: *1* — адсорбция $\Gamma_2^{(v)}$; *2* — полное содержание α_2

На фиг. 3 пунктиром намечена изотерма полного содержания молекул толуола в адсорбционном объеме, рассчитанная по формуле:

$$\alpha_2 = \Gamma_2^{(v)} + \tau c_2. \qquad (3)$$

Из этой изотермы была определена предельная величина $\alpha_{2\infty} \approx 3{,}3\mu M/м^2$ и занимаемая молекулой толуола на поверхности силикагеля в плотном адсорбционном слое площадь $\omega_0 = 50$ Å². Эта величина соответствует плоской ориентации молекул толуола на поверхности силикагеля и примерно на 10 Å² превышает соответствующую величину для бензола [11] *.

* Эта величина $\omega_0 = 50$ Å² значительно превышает обычно используемую величину 34 Å², вычисленную из плотности жидкости по формуле БЭТ, полученной из представлений о шаровой симметрии молекул адсорбата.

Адсорбция из растворов определяется разностью молекулярного поля адсорбента и молекулярного поля раствора. Общий вид зависимости α_2 и $\Gamma_2^{(v)}$ компонента 2 от его концентрации в растворе дается формулами [20] *:

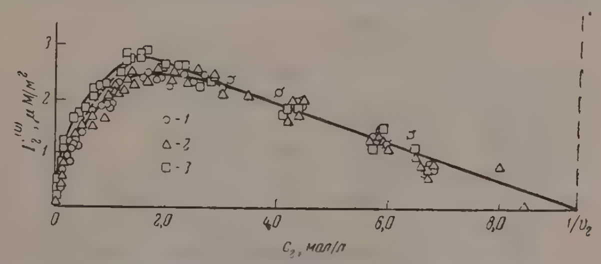
$$\alpha_2 = \frac{\tau K c_2}{1 + (K-1)\, v_2 c_2}; \quad \Gamma_2^{(v)} = \frac{\tau K c_2}{1 + (K-1)\, v_2 c_2} - \tau c_2, \tag{4,5}$$

где v_2 — молярный объем этого компонента, а константа равновесия K связана с соответствующими выражениями химических потенциалов или средними потенциальными энергиями компонентов раствора в адсорбционном слое ψ_2^s, ψ_1^s и в объеме раствора ψ_2, ψ_1:

$$K = e^{-\frac{(\psi_2^s - \psi_1^s) - (\psi_2 - \psi_1)}{RT}} = e^{-\frac{\Delta}{RT}}, \tag{6}$$

Таким образом, константа равновесия адсорбции из растворов определяется общим изменением средних потенциальных молярных энергий компонентов при их взаимном вытеснении в поверхностном слое и в объеме раствора. Величина Δ для неидеальных растворов зависит от концентрации. Если один из компонентов адсорбируется сильно, т. е. ψ_2^s сильно отличается от ψ_1^s, как в случае адсорбции ароматических углеводородов на силикагеле, то отклонение от идеальности в объеме раствора, т. е. разность ψ_2 и ψ_1, играет подчиненную роль, и величина $\Gamma_2^{(v)}$ повсюду положительна. Если же ψ_2^s близко к ψ_1^s, то отклонения от идеальности играют определяющую роль. В последнем случае на основании адсорбционных свойств чистых компонентов нельзя сделать прямых выводов об изотерме адсорбции из их жидких смесей. Величина Δ в этом случае сильно зависит от концентрации и может изменять свой знак. В соответствии с этим величина $K - 1$ в формулах (4, 5) может стать отрицательной, и зависимость $\Gamma_2^{(v)}$ от c_2 окажется весьма сложной. Для исследования этого вопроса необходимы сведения об активностях в поверхностном и объемном растворах.

О том, как влияет структура силикагеля на адсорбцию толуола из растворов в гептане, можно судить, сравнивая абсолютную изотерму,



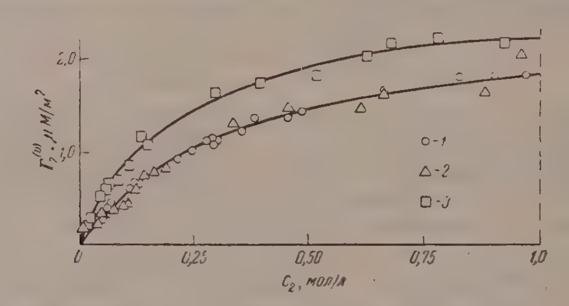
Фиг. 4. Приведение опытных данных по адсорбции толуола из растворов в гептане к абсолютной изотерме на силикагеле КСК-1: *1* — абсолютная изотерма; *2*— изотерма на силикагеле Т; *3* — изотерма на силикагеле КСМ-2

полученную на крупнопористом силикагеле (фиг. 3), с изотермами адсорбции для более тонкопористых силикагелей. На фиг. 4 показаны результаты приведения полученных нами опытных изотерм адсорбции для силикагелей Т и КСМ-2 к абсолютной изотерме, полученной для крупнопористого силикагеля КСК-1. Коэффициент приведения [22] позволяет оценить величину поверхности, доступной для адсорбции молекул толуола; в слу-

* Эти формулы аналогичны формулам Семенченко [21] для адсорбции у поверхности раствор — газ.

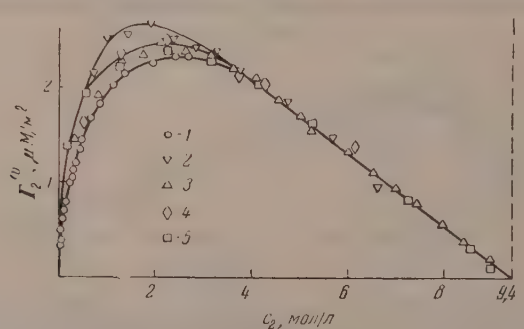
чае тонкопористых силикагелей эта поверхность меньше определенной по адсорбции паров азота и метанола, так как часть поверхности мелких пор, доступная для молекул азота и метанола, не доступна для больших молекул толуола. Величины этих поверхностей приводятся ниже. Из фиг. 4 видно, что приведенная изотерма для силикагеля Т хорошо совпадает во всех областях концентрации с абсолютной изотермой адсорбции толуола из растворов в гептане на крупнопористом силикагеле КСК-1.

Приведенная изотерма адсорбции толуола на более тонкопористом силикагеле КСМ-2 в начальной области поднимается круче. Более крутой подъем изотермы адсорбции в случае тонкопористого силикагеля яснее



Фиг. 5. Начальные участки изотерм адсорбции толуола из растворов в гептане, изображенных на фиг. 4 (обозначения те же)

виден из фиг. 5, на которой показаны начальные участки этих изотерм. Влияние сужения пор в данном случае аналогично отмеченному ранее при адсорбции бензола из растворов в гептане [11] на силикагелях различной структуры. При сужении пор от 104 Å (КСК-1) до 38 Å (КСМ-2) наблюдается сдвиг максимума изотермы в сторону меньших концентраций от 2,0 до 1,5 *мол/л*. Согласно молекулярной теории адсорбции Семенченко [21], сдвиг максимума указывает здесь на увеличение адсорбционного потенциала *.



Фиг. 6. Результаты приведения изотерм адсорбции толуола силикагелями из растворов в гептане к абсолютной изотерме КСК-1: *1* — абсолютная изотерма; *2* — по [5]; *3* — по [7]; *4* — по [6]; *5* — по [8]

На фиг. 6 сопоставлены абсолютные и приведенные изотермы адсорбции толуола из растворов в насыщенных углеводородах на различных

* Увеличение адсорбционного потенциала для толуола вызывается, вероятно, возможностью образования большего числа π-комплексных связей при втягивании ароматических молекул в сужения пор силикагелей.

силикагелях, полученные по нашим данным и по пересчитанным нами данным других авторов [5—8]. Способ пересчета указан работе в [9]. Мы произвели приведение [22] опытных изотерм, полученных в работах [5—8], к нашей абсолютной изотерме адсорбции толуола на крупнопористом образце КСК-1 в области линейно-падающей ветви этой изотермы. Из фиг. 6 видно, что в начальной области и здесь наблюдается более крутой подъем изотерм для тонкопористых образцов в соответствии с усилением адсорбционного потенциала в тонких порах. Величины поверхности этих образцов, определенные методом приведения изотерм адсорбции толуола к нашей абсолютной изотерме, меньше величин, полученных по адсорбции паров*, что видно из таблицы.

Таблица

Удельные поверхности силикагелей, определенные по адсорбции паров азота и метанола и оцененные методом приведения изотерм адсорбции толуола из растворов

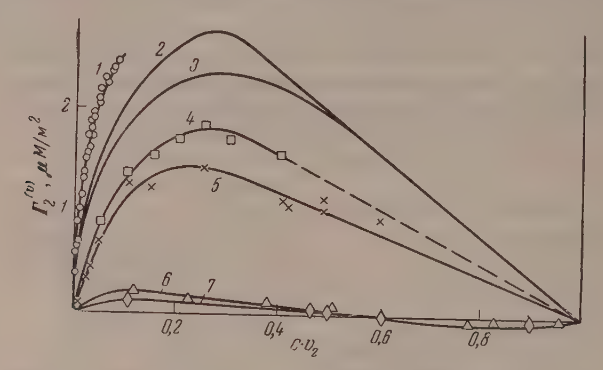
Образцы силикагелей	Размеры пор d в Å	Удельные поверхности s в $м^2/г$	
		по парам азота и метанола	по адсорбции толуола из растворов
КСК-1 [11]	104	340	340
Т [24]	(неоднородная пористость)	267	200
КСМ-2 [15]	38	370	290
КСМ-1 [16]	33	555	440
Силикагель [8]	21	800	665
Силикагель [7]	—	793	687
Силикагель [6]	18	780	670

В работах [5—8, 13] вместо гептана в качестве растворителя применялся изооктан, однако замена н.гептана на изооктан мало сказывается на адсорбции толуола, поскольку молекулы гептана и изооктана адсорбируются на силикагеле примерно одинаково и весьма слабо.

С о п о с т а в л е н и е и з о т е р м а д с о р б ц и и н а с и л и к а г е л е р а з н ы х б и н а р н ы х р а с т в о р о в у г л е в о д о р о д о в. Представляет большой интерес сравнение абсолютных изотерм адсорбции на силикагелях для разных бинарных растворов углеводородов. На фиг. 7 сопоставлены вычисленные нами абсолютные изотермы адсорбции для некоторых углеводородных смесей на силикагелях. Из фиг. 7 видна следующая последовательность величин адсорбции ароматических и непредельных углеводородов в насыщенных углеводородах. Бензол адсорбируется лучше толуола, но хуже, чем нафталин [24], в соответствии с тем, что плотность π-электронов в расчете на площадь, занятую молекулой, для нафталина больше, а для толуола меньше, чем для бензола. Далее идет изотерма адсорбции циклогексена из растворов в гексане, вычисленная нами по данным работы [3]. Изотерма адсорбции моноолефина — гептена-1 из растворов в н. гептане, вычисленная по данным Михайловой [10], лежит ниже изотермы адсорбции соответствующего циклоолефина — циклогексена в связи с тем, что общая площадь молекул гексена-1 больше (для циклогексена возможна реберная ориентация молекулы), а число двойных связей, способных образовывать π-комплексы с кремнекислотой, одинаково. Уменьшение абсолютных величин $\Gamma_2^{(v)}$ показывает, что в случае этих оле-

* О затруднениях в оценке величин поверхностей тонкопористых адсорбентов по асорбции паров см. в [23].

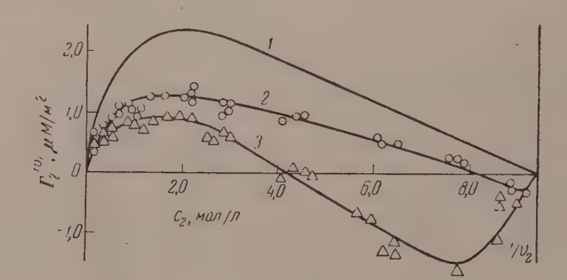
финов уже не происходит столь полного вытеснения насыщенного углеводорода с поверхности силикагеля, как в случае бензола и толуола. В случае же адсорбции бинарных смесей, составленных из компонентов с близкими адсорбционными свойствами, таких как н. гексан и циклогексан [2] или н. гептан и метилциклогексан [2], величины адсорбции весьма малы, изотермы лежат вблизи оси концентраций и пересекают ее около середины,



Фиг. 7. Сопоставление абсолютных изотерм адсорбции на силикагеле из бинарных растворов углеводородов: *1* — нафталин — гептан; *2* — бензол — гептан; *3* — толуол — гептан; *4* — циклогексен — гексан; *5* — гептен-1— гептан; *6* — гептан — метилциклогексан; *7* — гексан—циклогексан

т. е. величины адсорбции меняют знаки в соответствии со значительным влиянием в случае слабой адсорбции изменений молекулярного поля жидкости с изменением ее концентрации.

Сопоставление адсорбции толуола из растворов в гептане на силикагеле и на сажах. На фиг. 8 сопоставлены абсолютные изотермы адсорбции из растворов в н. гептане при 20° на крупнопористом силикагеле КСК-1 и на двух сажах: канальной, откачанной при 800°, обладающей кислой поверхностью *, и графитированной при 1700° в токе водорода [12]. Толуол на образце сажи с кислой поверхностью адсорбируется положительно почти во всей области концентраций, однако величина адсорбции на саже значительно меньше, чем на силикагеле. Это можно объяснить тем, что в случае силикагеля прояв-



Фиг. 8. Абсолютные изотермы адсорбции толуола из растворов в гептане: *1* — на силикагеле КСК-1; *2* — на окисленной саже; *3* — на графитированной саже

* Этот образец адсорбировал щелочь из водных растворов в количестве 0,2 *миллиэкв/г.*

ляется, с одной стороны, значительно большее дополнительное влияние взаимодействия кислотно-основного типа молекул толуола с поверхностью, а, с другой стороны, значительно меньшая энергия адсорбции на силикагеле растворителя — гептана. Удаление поверхностных окислов в случае графитированного образца резко сказывается на величине адсорбции толуола из растворов в гептане. В этом случае положительная адсорбция толуола в области малых концентраций снижается, переходя через нуль вблизи $c_2 = 4$ *мол/л* в отрицательную область и достигая при бо́льших концентрациях толуола больших отрицательных величин. Это свидетельствует о значительной положительной адсорбции на графитированном образце сажи гептана из растворов в толуоле. Стандартная теплота адсорбции паров гептана на графитированной саже составляет 14,0 *ккал/мол* [25], стандартная же теплота адсорбции паров толуола составляет 12 *ккал/мол* [26]. Площади ω_0, занимаемые молекулами н.гептана и толуола в плотном монослое, довольно близки друг к другу. Все это создает условия для преимущественной адсорбции гептана. Однако в первой половине интервала концентраций толуола из этих растворов на графитированной саже положительно адсорбируется все же толуол, а не гептан. Это связано с отмеченным выше характерным для адсорбции из жидких растворов взаимным вытеснением компонентов не только в адсорбционном слое, но и в объемной фазе. Здесь играет большую роль изменение молекулярного поля в объеме жидкого раствора, поэтому для более точной интерпретации этого явления необходимы сведения об отклонениях растворов толуол — гептан от идеальных законов.

ВЫВОДЫ

1. Определены изотермы адсорбции толуола из растворов в н.гептане на силикагелях различной пористости. Толщина мономолекулярного адсорбированного слоя толуола составляет 3,7 Å, молекулы толуола плоско ориентируются у поверхности силикагеля.

2. Сужение пор силикагеля от 104 до 30 Å, увеличивая адсорбционный потенциал, повышает величину адсорбции толуола в области малых концентраций и вызывает сдвиг максимума изотермы для тонкопористых образцов в сторону меньших концентраций.

3. Преимущественная адсорбция ароматических углеводородов и олефинов на силикагеле из растворов в насыщенных связана с двумя факторами: интенсивностью взаимодействий ароматических ядер с гидроксилами кремнекислоты и влиянием заместителей, увеличивающих величину общей площади, занимаемой молекулой на поверхности силикагеля, и ослабляющих их адсорбцию на кислой поверхности.

4. На саже с кислой поверхностью из растворов в гептане толуол адсорбируется положительно во всей области концентраций, но слабее, чем на силикагеле. Графитирование сажи резко уменьшает адсорбцию толуола, делая ее отрицательной в области больших концентраций толуола.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова
и Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
22. II. 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Mair, A. F. Forziati, J. Res. Nat. Bur. Standars 32, 151, 165, (1944).
2. A. E. Hirschler, S. Amon, Industr. and Engng. Chem. 39, 1585 (1947).
3. J. Splengler, K. Krenkler, Erdöl und Kohle, 3, 120, 310 (1950).
4. D. F. Fink, R. W. Lewis, F. F. Weiss, Analyt. Chem. 22, 888 (1950).
5. Б. А. Казанский и Е. А. Михайлова, Сб. «Исследования в области хроматографии», Изд. АН СССР, 1952, стр. 155.
6. S. Eagle, J. W. Scott, Industr. and Engng. Chem. 42, 1287 (1950).
7. C. L. Lloyd, B. L. Harris, J. Phys. Chem. 58, 899 (1954).
8. A. E. Hirschler, T. S. Mertes, Industr. and Engng. Chem. 47, 193 (1955).

9. А. В. Киселев, Успехи химии 25, 705 (1955).
10. А. В. Киселев и Е. А. Михайлова. Сб. «Состав и свойства нефтей и бензино-керосиновых фракций» Изд. АН СССР, М., 1957, стр. 35.
11. А. В. Киселев и Ю. А. Эльтеков, Докл. АН СССР 100, 107 (1955).
12. А. В. Киселев и В. В. Платова. Ж. физ. химии 30, 2610 (1956).
13. Г. М. Осмоловский, Автореферат диссертации, Л., 1954.
14. A. A. Rescorba, J. H. Ottenmeller., Analyt. Chem. 20, 196 (1948).
15. Л. Д. Белякова, О. М. Джигит и А. В. Киселев, Ж. физ. химии 31, 1577 (1957).
16. А. В. Киселев и Л. Н. Соболева, Ж. физ. химии 32, 49 (1957).
17. А. В. Киселев и И. В. Шикалова, Ж. физ. химии 30, 94 (1956).
18. А. В. Киселев. Докл. АН СССР 106, 1046 (1956).
19. А. Н. Теренин, Сб. «Поверхностные химические соединения и их роль в явлениях адсорбции», Изд. МГУ, 1957, стр. 273.
20. О. М. Джигит, А. В. Киселев, М. Г. Терехова и К. Д. Щербакова, Ж. физ. химии 22, 107 (1948).
21. В. К. Семенченко, Коллоидн. ж. 9, 125 (1947).
22. А. В. Киселев, Ю. С. Никитин и Ю. А. Эльтеков, Ж. физ. химии 30, 314 (1956).
23. А. В. Киселев и Ю. А. Эльтеков, Ж. физ. химии 30, 250 (1957).
24. В. В. Платова, Дипломная работа, МГУ, 1955.
25. Н. Н. Авгуль, Г. И. Березин, А.В. Киселев и И. А. Лыгина, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1956, 1304.
26. Н. Н. Авгуль, А. А. Исирикян, А. В. Киселев, И. А. Лыгина и Д. П. Пошкус, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1957, 1314.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 6

В. М. КАЗАКОВА и Я. К. СЫРКИН

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЙОДА И БРОМА

Аномальные свойства «буро-фиолетовых» и «бурых» растворов йода (в C_6H_6, C_5H_5N) — повышенная растворимость йода, реакционноспособность и другие — при исследовании ультрафиолетовых спектров поглощения нашли объяснение в предположении о существовании в этих растворах комплексов йода с молекулами растворителя. Была выдвинута гипотеза о донорно-акцепторной природе связи между компонентами в молекулах комплекса (йод — акцептор, растворитель — донор), а сами комплексы получили название соединений с переносом заряда —«charge transfer». Выдвинутая гипотеза хорошо подтвердилась на опыте в многочисленных исследованиях ультрафиолетовых спектров поглощения растворов йода, проделанных за последнее время при различных условиях опыта: при температурах, близких к комнатной, при высоких давлениях, при температуре жидкого азота с очень многими веществами — углеводородами, ароматическими аминами, спиртами, нитрилами и др.

Еще раньше было известно, что растворы йода в некоторых растворителях со временем начинают проводить электрический ток. Измерение поляризации йода в различных растворителях показали, что йод в бурых растворах обладает повышенной поляризацией по сравнению с фиолетовыми растворами [1]. Так, в C_6H_6 поляризация йода $P = 39$ *см*^{3}, что соответствует дипольному моменту $\mu = 0{,}6$ D (в фиолетовых растворах в C_6H_{12} $P = 31$ *см*^{3}, $\mu = 0$), в циклогексане $P = 56$ *см*^{3}, что соответствует $\mu = 1{,}1$ D. Еще больше прирост поляризации в случае взаимодействия йода с диоаксаном и пиридином [2], что может быть объяснено образованием новой донорно-акцепторной связи между йодом и молекулой взаимодействующего с йодом вещества.

Данных о взаимодействии брома с органическими веществами в литературе мало. Объяснить это можно, по-видимому, тем, что самыми распространенными методами исследования межмолекулярного взаимодействия и образования молекулярных соединений являются спектральные методы. Бром является очень реакционноспособным веществом и легко дает продукты замещения с многими органическими соединениями, особенно на свету. Хорошо известно молекулярное соединение брома с диоксаном — $C_4H_8O_2 \cdot Br_2$, оно выделено в свободном состоянии и охарактеризовано. Существует соединение пиридина с бромом — $C_5H_5NBr_2$. Эти молекулярные соединения находят применение при бромировании непредельных углеводородов [3].

Исследованы спектры поглощения растворов брома в ароматических углеводородах — в бензоле и его алкилпроизводных [4]. При этом было обнаружено, что бром взаимодействует с углеводородами значительно слабее, чем йод. Представляло интерес исследовать способность брома образовывать молекулярные соединения с другими классами веществ, молекулы которых имеют атомы с неподеленной парой электронов и способны проявлять донорные свойства. Вследствие трудности исследования спектров поглощения таких систем, желательно применить другие чувствительные

методы. К таким методам можно отнести измерение диэлектрической поляризации, так как известно, что образование молекулярных соединений сопровождается значительным изменением суммарной поляризации. Например для диоксандибромида [2] опытное значение диэлектрической поляризации превышает вычисленное по аддитивности на 35 *см*³. Мы попытались изучить взаимодействие йода и брома в растворах с целым рядом азот- и кислородсодержащих органических веществ методом диэлектрической поляризации и исследовать способность брома и йода образовывать молекулярные соединения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Диэлектрическая поляризация взаимодействующих веществ определялась в бензольных растворах в интервале концентраций 0,05—0,001 молярных долей и вычислялась по формуле

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{\sum\limits_{i=1}^{i=n} M_i f_i}{d} = \sum_{i=1}^{i=n} P_i f_i = P,$$

где ε — диэлектрическая проницаемость раствора; M — молекулярный вес; d — плотность; f — молярная доля; P — полная поляризация. Диэлектрическая проницаемость растворов измерялась методом биений при 25°. Плотности растворов и бензола определялись пикнометрическим способом.

Все исследованные вещества подвергались тщательной очистке описанными в литературе методами [5]. Так как измерения проводились для очень маленьких концентраций растворенных веществ, то уделялось большое внимание степени чистоты растворителя. Опытные значения диэлектрических поляризаций графически экстраполировались на ось ординат к бесконечному разведению ($f_2 = f_3 = 0$). Полученные при экстраполяции значения поляризаций взаимодействующих в бензоле веществ сравнивались с вычисленными по аддитивности, и величина отклонения

$$\Delta P = \Sigma P_{\text{оп}} - \Sigma P_{\text{ад}}$$

служила мерой для суждения о взаимодействии между компонентами.

В таблице даны опытные значения диэлектрических поляризаций растворенных в бензоле веществ в интервале исследованных концентраций и отклонение их от аддитивных, а также нижние значения дипольных моментов образующихся молекулярных соединений. Измерения поляризации этих систем проведены при малых концентрациях взаимодействующих веществ ($f_2 = f_3 = 0{,}001—0{,}050$). Это вызвано прежде всего тем, что образующиеся соединения из-за своей значительной полярности плохо растворимы в бензоле. Кроме того, работа с малыми концентрациями снижала возможность химических реакций между компонентами.

В скобках даны значения поляризаций систем, у которых зависимость поляризации от концентрации очень резкая. Измерения показали, что йод с γ-пиколином, хинолином, акридином, пиперидином, триэтиламином, антипирином дает сильно полярные молекулярные соединения. Известно, что у всех этих оснований азот является отрицательным концом диполя. Исключение составляет очень полярный антипирин. Сравнение дипольного момента антипирина с моментами его производных позволяет сделать вывод о том, что оба азота антипирина несут частичный положительный заряд. В молекулярных соединениях этих оснований значительно меняется валентное состояние азота. Это видно из сравнения ΔP и μ

Таблица

№ по пор.	Система	$(f_2 = f_3) \cdot 10^{+5}$ от — до	$(P_2 + P_3)_{оп}$ в $см^3$ от — до	$(P_2 + P_3)_{экстр}$ в $см^3$	$(P_2 + P_3)_{ад}$ в $см^3$	ΔP экстр. в $см^3$	$\mu_{орг. соед.}$ в D	Нижнее значение μ мол. соединения в D
1	γ-Пиколин + J_2	439—648	824—893	780	218	562	2,68	5,87
2	Хинолин + J_2	104—465	500—615	485	172	313	2,10	4,45
3	Акридин + J_2	244—432	363—387	360	193,5	166,5	1,98	3,51
4	Пиперидин + J_2	86,0—139	1110—822	(1350)	100	(1250)	1,29	(7,90)
5	Триэтиламин + J_2	96,0—163	1450—1174	(1850)	86	(1764)	0,83	(9,30)
6	Антипирин + J_2	66,0—120	1246—1228	1245	719	526	5,47	7,45
7	*o*-Оксихинолин + J_2	119—241	296—269	320	244	76	—	—
8	Азобензол + J_2	125—288	107—113	106	103,5	2,5	—	—
9	Коричная кислота + J_2	129—477	135—129	140	139	1	—	—
10	Диэтиловый эфир + J_2	246—521	131—118	130	90	40	—	—
11	Тиофен + J_2	179—525	81,4—71	80	71	9	—	—
12	Пиридин + Br_2	262—3090	693—645	660	145	515	2,22	5,45
13	γ-Пиколин + Br_2	715—1444	825—797	790	197	593	2,68	5,98
14	Хинолин + Br_2	217—534	735—702	751	151	600	2,10	5,80
15	Акридин + Br_2	121—463	403—500	385	172,5	212,6	1,98	3,76
16	Азобензол + Br_2	220—353	108—144	90	82,5	7,5	—	—
17	Коричная кислота + Br_2	201—526	104—94	105	103	2	—	—
18	Диэтиловый эфир + Br_2	1258—1635	114—105	134	69	65	—	—
19	Тиофен + Br_2	140—322	61,7—70,9	70	50	20	—	—
20	Анилин+нитробензол	1519—25 895	411—221	—	417—262	от 0 до 41 $см^3$	—	—

№ по пор.	Система	f_2 нафтал$\cdot 10^5$ от — до	f_3 Hal$\cdot 10^5$ от — до	$P_{3оп}$ в $см^3$ от — до	$P_{ист}$ в $см^3$	ΔP в $см^3$ от — до
21	Нафталин + J_2	10 415—5 853	73,0—130	49—54	31	18—23
22	Нафталин + Br_2	9 137—2 778	222—458	32—35	17,7	14,3—17,3

для молекулярных соединений пиридина с йодом [2] и γ-пиколина с йодом

$$C_5H_5N \cdot J_2 \qquad \Delta P = 260\ см^3 \qquad \mu = 4{,}17\ D$$
$$CH_3C_5H_4N \cdot J_2 \qquad \Delta P = 562\ см^3 \qquad \mu = 5{,}87\ D$$

Как уже указывалось выше, диэлектрические поляризации растворенных веществ графически экстраполировались на ось ординат $k\ f_2 = f_3 = 0$. Поэтому вычисленные при таких условиях дипольные моменты представляют нижние границы действительных значений, так как между образующимися соединениями AD и компонентами A и D существует равновесие:

$$AD \rightleftarrows A + D$$

и для вычисления истинного значения дипольного момента соединения AD нужно учесть константу равновесия.

В случае систем с большими ΔP можно ожидать, что равновесие сильно смещено влево и приведенные значения дипольных моментов близки к истинным. Сравнение ΔP для молекулярных соединений йода с пиридином, хинолином и акридином показывает, что донорные свойства этих ароматических оснований располагаются в ряду: хинолин > пиридин > акридин. Такая последовательность не совпадает с рядом основностей.

Среди исследованных оснований самое сильное — пиперидин, дающее с йодом очень полярное соединение, плохо растворимое в бензоле (поэтому измерения проведены при $f_2 \leqslant 0{,}0015$). Самым сильным донором оказался триэтиламин. В случае взаимодействия триэтиламина с йодом меньше сказывается эффект «обращения» момента и прирост поляризации значительно больше, чем у пиридина, γ-пиколина, хинолина и акридина, у которых азот несет значительный отрицательный заряд. Антипирин — самое полярное из исследованных оснований. ΔP для молекулярного соединения йода с антипирином меньше, чем для соединений с пиперидином и триэтиламином, но больше, чем для соединений с ароматическими основаниями. Это указывает на то, что в антипирине атомы азота в пятичленном кольце приобретают до некоторой степени свойства, характерные для сопряжения, имеющего место в ароматических основаниях. Азобензол (транс-изомер) — неполярное соединение. Оба азота включены в сопряженную систему с двумя кольцами бензола. Такая цепь сопряжения приводит к тому, что оба азота являются очень слабыми донорами.

о-Оксихинолин с йодом дает очень маленькое отклонение опытной поляризации по сравнению с аддитивной. Это объясняется наличием в молекуле *о*-оксихинолина внутренней водородной связи. По-видимому, неподеленная пара электронов азота в молекуле *о*-оксихинолина в некоторой мере участвует во взаимодействии с водородом гидроксила, и поэтому азот уже не проявляет значительных донорных свойств по отношению к йоду.

Для системы диэтиловый эфир $+ J_2$ значение ΔP очень мало, что указывает на более слабую донорную способность кислорода по сравнению с азотом. Еще более слабы донорные свойства серы в тиофене. Казалось бы, что сера может быть более сильным донором по сравнению с кислородом, так как «ониевое» состояние в сере осуществляется значительно легче. Но в тиофене сера занимает особое положение, благодаря сопряжению с углеродами кольца, что делает вообще кольцо тиофена довольно устойчивым даже в химическом отношении.

Прирост поляризации для системы нафталин $+ J_2$ больше, чем для бензола $+ J_2$, что согласуется с данными Кортюма [6] для этой системы в циклогексане. В случае системы коричная кислота + йод практически нет прироста поляризации. Однако из этого нельзя сделать однозначного заключения, что коричная кислота совсем не взаимодействует с йодом, так как взаимодействие J_2 с двойной связью коричной кислоты может быть порядка взаимодействия с бензолом.

Так же, как йод, бром дает сильно полярные молекулярные соединения с пиридином, γ-пиколином, хинолином и акридином, о чем свидетельствует значительный прирост опытной поляризации по сравнению с вычисленной по аддитивности. Учитывая большую реакционноспособность брома, в случае систем пиридина, хинолина и акридина с бромом, было проверено, идет ли химическая реакция в течение 1—2 час. после приготовления растворов методом титрования. Опыты показали, что бром практически целиком находится в растворе в химически несвязанном состоянии.

Больший прирост поляризации для соединения брома с γ-пиколином по сравнению с пиридином можно объяснить так же, как и в случае йода. Донорные свойства этих оснований располагаются в таком же ряду, как и для молекулярных соединений йода. Сравнение μ и ΔP для молекулярных соединений брома и йода с этими основаниями приводит к заключению, что бром проявляет более сильные акцепторные свойства, чем йод при взаимодействии с этими веществами, и дает более полярные соединения. Это согласуется с электроотрицательностью данных элементов (по Мулликену): Br — 418 *ккал*; J — 382 *ккал*. Подтверждением того, что бром является очень сильным акцептором, может служить еще и то, что нам так и не удалось исследовать системы брома с триэтиламином и пиперидином даже в интервале концентраций $f_2 = f_3 = 0{,}0003—0{,}0005$, так как даже в таких разбавленных растворах образующиеся соединения сразу количественно

выпадали в виде желтого осадка. Это можно объяснить тем, что образующиеся соединения очень полярны и практически не растворимы в бензоле. Большая полярность молекулярных соединений брома и йода с пиридином, хинолином и акридином обуславливает некоторую диссоциацию их на ионы

$$\diagdown NJ^{+} + J^{-} \quad \text{и} \quad \diagdown NBr^{+} + Br^{-}$$

Это явление обнаружено при исследовании электропроводности растворов йода с пиридином в органических растворителях [6]. Электропроводность растет со временем, правда, очень медленно, и изменения заметны лишь через несколько дней после приготовления растворов. При исследовании спектров поглощения растворов йода в пиридине и хинолине [7] через 2—3 недели были обнаружены полосы поглощения, относящиеся, по всей вероятности, к продуктам замещения йода в кольце оснований.

Принимая все это во внимание, можно полагать, что реакции замещения в пиридиновом, хинолиновом и акридиновом кольцах, по-видимому, протекают в несколько стадий: 1) первой стадией реакции является образование сильно полярных молекулярных соединений, описанных выше, независимо от среды, в которой идет реакция. Эта стадия реакции протекает практически мгновенно; 2) второй стадией реакции является диссоциация молекулярных соединений на ионы. Скорость этой стадии зависит от среды, в которой она протекает; 3) третьей стадией является образование продуктов замещения в кольце оснований. Если предположить, что бромирование идет через разобранные выше стадии, то положительно заряженный азот в ионах $(C_5H_5NBr)^+$ и $(C_9H_7NBr)^+$ должен ориентировать бром в положение 3,5 в пиридине и 3,6 в хинолине, что и подтверждается опытом.

Кроме системы брома с ароматическими основаниями были исследованы системы брома с рядом других веществ. Для системы азобензол $+ Br_2$ практически нет отклонения поляризации и почти соблюдается аддитивность. При этом ΔP при концентрациях $f_2 = 0{,}0020—0{,}0035$ составляет 30—40 *см*^{3}, а экстраполированное значение близко к аддитивному. Это указывает на то, что образующееся соединение очень легко диссоциирует при разбавлении на составляющие компоненты. В литературе существуют указания, что диэтиловый эфир взаимодействует с бромом. Доказано существование соединения $(C_2H_5)_2O \cdot Br_2$ с т. пл.— 40°. Мы измерили поляризацию для системы диэтиловый эфир $+ Br_2$, ΔP для этой системы равно 65 *см*^{3}. Кислород значительно труднее переходит в ониевое состояние и является более слабым донором, чем азот. Кроме того, соединение $(C_2H_5)_2O \cdot Br_2$ в растворах очень непрочно и распадается на составляющие компоненты. Тиофен с бромом, так же как и с йодом, не показывает заметного взаимодействия.

Мы измерили поляризацию систем коричная кислота $+ Br_2$ и нафталин $+ Br_2$ в бензоле с целью проверить способность двойной связи к образованию π-комплексов. Бром с коричной кислотой практически не дают отклонений опытных значений диэлектрических поляризаций от аддитивных, и нет оснований предполагать образование прочных π-комплексов. При измерениях поляризации для системы нафталин $+ Br_2$ нафталин брался не в эквивалентных количествах с бромом, а в избытке, чтобы сдвинуть равновесие в сторону образования молекулярного соединения. Прирост поляризации для этой системы равен 15 *см*^{3}, т. е. меньше, чем для йода с нафталином (~ 21 *см*^{3}); это указывает на то, что бром является более слабым акцептором при взаимодействии с углеводородами, чем йод, что и согласуется с литературными данными.

Система анилин $+$ нитробензол в бензоле стоит несколько обособленно от всех других исследованных нами систем. Нам представлялось интересным исследовать эту систему по следующим соображениям. Известно, что

следы нитробензола окрашивают анилин в бурый цвет, хотя чистый анилин и чистый нитробензол бесцветны. Это явление давало повод предполагать, что анилин с нитробензолом дают молекулярное соединение. Измерения показали, что имеет место лишь некоторое уменьшение суммарной поляризации, а при малых концентрациях практически соблюдается аддитивность. Молекулы нитробензола сильно ассоциируют уже при малых концентрациях. На это указывает резкое уменьшение поляризации нитробензола в бензоле с ростом концентрации $C_6H_5NO_2$. В чистом нитробензоле эффективная ориентационная поляризация составляет 61,5 *см*^{3} вместо 329 *см*^{3} в разбавленных растворах. Возможно, что молекулы нитробензола ассоциируют, образуя квадруполи, которые располагаются в параллельных плоскостях. В анилине молекулы взаимодействуют слабее. Эффективная ориентационная поляризация чистого анилина 30,5 *см*^{3}, в разбавленных растворах $\sim$49 *см*^{3}. По-видимому, ассоциация молекул нитробензола в значительной мере сохраняется и в растворах в смеси с анилином. Молекулы анилина могут располагаться над верхней и под нижней плоскостями ассоциированных молекул нитробензола. Такое расположение молекул приводит в крепких растворах к некоторому уменьшению суммарной поляризации. Незначительное изменение поляризации дает основание предполагать, что прочные водородные связи между молекулами анилина и нитробензола не образуются.

ВЫВОДЫ

1. Измерены диэлектрические поляризации 22 тройных систем йода и брома (акцепторы) с разными органическими соединениями (доноры) в бензоле как растворителе.

2. На основании отклонения значения опытных поляризаций от аддитивных сделаны выводы о взаимодействии между компонентами.

3. В ряде случаев обнаружено образование прочных молекулярных соединений с большой полярностью за счет донорно-акцепторной связи.

4. При взаимодействии с азотсодержащими соединениями более сильным акцептором является бром, а при взаимодействии с ароматическими углеводородами — йод.

5. Ряд, характеризующий донорные свойства исследованных оснований, не совпадает с рядом основностей.

Институт тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова

Поступило 16. II. 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. F. Fairbrother, J. Chem. Soc. 1948, 1051.
2. Я. К. Сыркин и К. М. Анисимова, Докл. АН СССР, 59, 8, 1457 (1948).
3. А. В. Домбровский, Ж. общ. химии 24, 59, 610 (1954).
4. R. Keefer, L. Andrews., J. Amer. Chem. Soc. 72, 4677 (1950).
5. A. Weissberger, E. Prockauer, Organic Solvents, 1935, Oxford.
6. G. Kortüm, H. Wilski, Z. Phys. Chem. 202, 35 (1953).
7. J. Kleinberg, J. Amer. Chem. Soc. 75, 442 (1953).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 6

И. Л. РОЗЕНФЕЛЬД, Ф. И. РУБИНШТЕЙН и В. В. ЖЕБРОВСКИЙ

О ПАССИВИРУЮЩИХ СВОЙСТВАХ ПИГМЕНТОВ

Учитывая современные представления об электрохимическом механизме коррозионных процессов, следует роль пленкообразующих веществ и пигментов рассматривать с точки зрения того влияния, которое они оказывают на кинетику электродных реакций, обуславливающих коррозионный процесс. Последний может быть подавлен либо в случае сильного торможения анодной реакции ионизации металла и катодной реакции восстановления кислорода, либо включением в систему большого сопротивления, обладающего слабой ионной и электродной проводимостью.

Защита металлов от коррозии лакокрасочными покрытиями может быть в принципе осуществлена двумя путями:

а) механической изоляцией металла от коррозионной среды;

б) торможением электродных реакций, обуславливающих коррозионный процесс.

Первый путь может оказаться эффективным лишь в том случае, когда покрытие полностью изолирует металл от воздействия среды. Для этой цели оно должно быть непроницаемым для воды, кислорода и ионов других электролитов. Сопоставление данных о проницаемости различных пленок по отношению к кислороду и воде с количеством, потребным для протекания коррозионного процесса с нормальной скоростью, показывает, что последние доставляются к металлической поверхности в достаточном количестве и, следовательно, диффузионные ограничения не могут эффективно затормозить коррозионный процесс [1]. К тому же со временем под воздействием внешней среды изолирующие свойства покрытий ухудшаются. При таком принципе защиты любое повреждение в покрытии, а также увеличение пористости способствуют развитию коррозионного процесса.

Второй путь, электрохимический, является наиболее эффективным, поскольку он не предусматривает обязательно полную изоляцию металла от внешней среды. Для проявления электрохимического механизма необходимо, чтобы в состав пленки входили компоненты, способные изменить кинетику электродных реакций, обуславливающих коррозионный процесс, и этим самым его полностью подавить. Функции подобных компонентов и выполняют пигменты, вводимые в состав лакокрасочных покрытий. Пигменты могут проявить свои защитные свойства либо посредством катодной поляризации металла, либо анодной, приводящей металл в пассивное состояние. При катодной защите вследствие растворения пигмента потенциал основного металла сдвигается до такого отрицательного значения, при котором анодная реакция ионизации металла полностью подавляется. Для этого необходимо, чтобы к железу непрерывно подводились электроны, что может быть обеспечено применением металлических пигментов при условии, что металл пигмента будет более отрицательным, чем железо, причем частички пигмента должны находиться в металлическом контакте с защищаемым металлом. На этом принципе основаны созданные в последнее время в Англии и других странах покрытия, содержащие в качестве пигмента цинковую пыль. Содержание цинковой пыли в покры-

тии должно составлять 95% по отношению к связующему. Действие таких покрытий продолжается до тех пор, пока растворение протекторного металла не закончено; в дальнейшем роль пленки сводится уже только к механической изоляции металла.

Анодная пассивация заключается в том, что пигмент, обладающий окислительными свойствами или способностью образовывать трудно растворимые соединения с защищаемым металлом, изолирует значительную часть металла и создает исключительно высокую плотность тока в порах защитных пленок. Поэтому потенциал защищаемого металла сдвигается до такого значения, при котором переход ион-атомов металла из решетки в раствор становится невозможным и на электроде могут протекать лишь реакции образования фазовых или адсорбционных слоев.

Некоторые ингибиторные пигменты, как, например, свинцовый сурик, обладая основными свойствами, образуют мыла со связующим, которые в присутствии воды или кислорода создают дисперсные смеси, защищающие металл от коррозии. Другие пигменты, обладая некоторой растворимостью в воде, действуют как окислители. К таким пигментам относятся хроматы цинка, стронция, а также смешанный хромат бария — калия. Анионы последних пигментов, взаимодействуя с поверхностью металла, образуют адсорбционные или фазовые пленки, предохраняющие металл от коррозионного разрушения. Допускается, что ионы хромата адсорбируются на железе, насыщая свободные валентности поверхности металла. В силу такой специфической адсорбции реакционная способность поверхностного слоя атомов в металлической решетке резко падает [2].

Очевидно, что защитные свойства пигментов должны зависеть от их растворимости, способности посылать в раствор ионы, обладающие пассивирующими свойствами, а также от способности пигментов длительно поддерживать окислительно-восстановительный потенциал системы на высоком уровне. Иными словами, защита в значительной степени определяется составом и свойствами водных вытяжек, получающихся при действии на пигменты воды или других электролитов.

Процессы пассивации металлов пигментами до настоящего времени почти не были изучены, что не дает возможности разобраться в механизме коррозии металлов под лакокрасочными пленками. Целью нашего исследования было изучение пассивирующих свойств пигментов, обладающих окислительными свойствами.

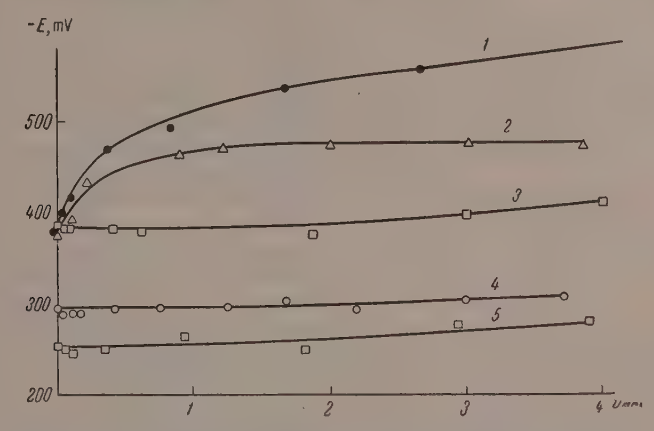
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили следующие пигменты: хромат цинка с содержанием CrO_3 — 22,0%, ZnO — 58,6%; хромат стронция с содержанием CrO_3 — 48,5%; смешанный хромат бария — калия с содержанием CrO_3 — 38,3%, $BaSO_4$ — 4,6%, CaF_2 — 1,6%, SiO_2 — 1,6%, Fe_2O_3 — 0,6%; $CaCO_3$ — 1,2%, MgO — 0,2%, MnO_2 — 0,5% и Na_2O — 0,13%, а также смешанный хромат бария — калия, полученный из химически чистых реактивов с содержанием CrO_3 45%. В качестве металла в данной серии опытов применялась сталь марки 45.

В работе была использована методика электрохимических исследований атмосферной коррозии, разработанная в Институте физической химии АН СССР [3]. Были изучены необратимые электродные потенциалы стали в тонких слоях (165 μ) водных вытяжек, получаемых при действии воды на различные пигменты. Водные вытяжки получались при различном отношении веса пигмента к весу воды. Водные суспензии выдерживались в течение 10 суток при температуре 23—25°, после чего осадок отфильтровывался и фильтрат подвергался исследованию.

На фиг. 1 представлены кривые изменения потенциала в водных вытяжках различных пигментов при содержании в суспензии 40% пигмента. Из кривых отчетливо видно, что необратимый потенциал стали в водной

вытяжке сильно зависит от природы пигмента. Наиболее положительное значение потенциала сталь приобретает в вытяжке, полученной из смешанного хромата бария — калия (техн.), за ним следует вытяжка из хромата бария (х. ч.) и далее вытяжка из хромата стронция и хромата цинка. Потенциал стали в воде, не содержащей растворимых составляющих пигментов, примерно на 200—300 mV отрицательнее потенциалов, устанавли-

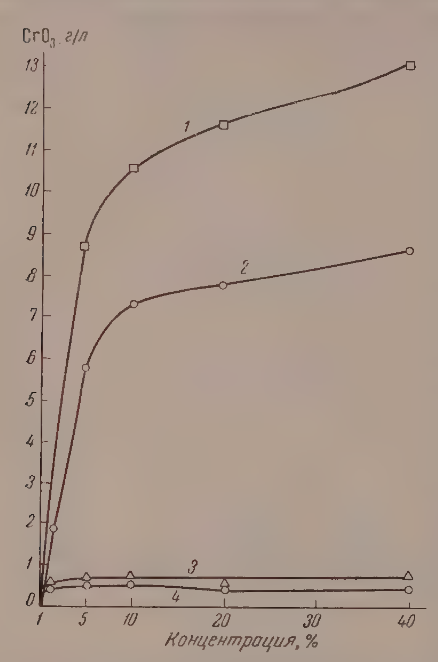


Фиг. 1. Электродный потенциал стали в водных вытяжках разных пигментов при содержании в суспензии 40% пигмента; *1* — дистиллированная вода; *2* — хромат цинка: *3* — хромат стронция; *4* — смешанный хромат бария — калия (х. ч.); *5* — смешанный хромат бария — калия (техн.)

вающихся на стали в водных вытяжках пигментов. Потенциал стали в отсутствие пигментов во времени сильно разблагораживается, что объясняется, во-первых, разрушением естественной окисной пленки и частично наступлением концентрационной поляризации по кислороду. В вытяжках, содержащих растворимые соединения пигментов, в особенности смешанного хромата бария — калия, потенциал стали приобретает устойчивое значение. Последнее обстоятельство, а также сильный сдвиг потенциала в положительную область являются убедительным доказательством того, что защитные действия пигментов связаны с пассивирующими свойствами вытяжек, получающихся при действии воды, проникающей через пленки. Наиболее сильными окислительными свойствами обладают водные вытяжки, полученные из смешанного хромата бария — калия. Этот пигмент и должен, по всей вероятности, оказаться более эффективным, нежели хроматы стронция и цинка.

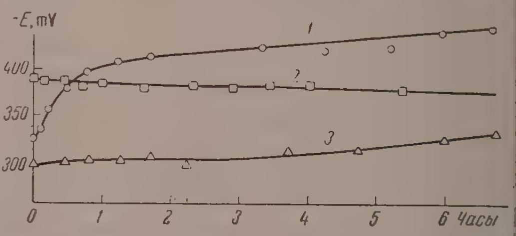
Являлось очевидным, что пассивирующие свойства водных вытяжек пигментов связаны с наличием в растворе ионов хромата. Поэтому для выяснения причин отличного поведения отдельных пигментов представлялось интересным изучить концентрацию ионов хроматов в различных водных вытяжках, а также ее зависимость от отношения веса пигмента к весу воды. Для этой цели все вытяжки анализировались на содержание CrO_3. Зависимость концентрации CrO_3 в водных вытяжках пигментов от содержания пигментов в суспензиях показана на фиг. 2. Как видно из кривых фиг. 2, растворимость хроматов цинка и стронция мало зависит от содержания пигмента и в среднем составляет 0,5 *г/л* в пересчете на CrO_3. Смешанный хромат бария — калия содержит в своем составе значительно больше водорастворимых частей, чем хромат цинка и стронция, что обеспечивает относительно высокую концентрацию хроматных ионов в вытяжках (8—13 *г/л*).

Сильные пассивирующие свойства смешанных хроматов, обнаруженные при изучении необратимых потенциалов, надо таким образом связывать с большой растворимостью калий-бариевых хроматов и созданию более высокого окислительно-восстановительного потенциала. Однако из этого не следует заключать, что нужно стремиться получить пигмент, обладающий максимальной растворимостью. Такой пигмент довольно быстро исчерпал бы свои возможности и не мог бы длительно посылать в раствор ионы хромата. Очевидно, что пигмент должен обладать какой-то минимальной растворимостью, обеспечивающей в вытяжке достаточную концентрацию хромата, а также способностью длительно действовать. В этом отношении растворимость хроматов цинка и стронция является явно недостаточной и ее следовало бы повысить. Пути к этому, как будет показано ниже, имеются. С увеличением содержания пигмента вымываемость смешанного хромата бария — калия увеличивается, причем наиболее интенсивный подъем кривой наблюдается при увеличении концентрации пигмента до 10%, затем содержание CrO_3 в вытяжке хотя и продолжает повышаться, но в меньшей степени. Переход в раствор CrO_3 из смешанного хромата бария — калия (техн.) больше, чем у аналогичного пигмента, изготовленного из химически чистого сырья. Это позволяет думать, что вымываемость ионов хромата из пигментов можно увеличить за счет введения в их состав других составляющих, которые образуют либо более растворимые соединения, либо косвенно влияющие на увеличение растворимости. Этот метод нами проверен на примере хромата цинка.



Фиг. 2. Содержание CrO_3 в водных вытяжках пигментов в зависимости от концентрации пигмента в суспензии: *1* — смешанный хромат бария — калия (техн.); *2* — смешанный хромат бария— калия (х. ч.); *3* — хромат стронция; *4* — хромат цинка

В водной вытяжке смешанного хромата бария—калия (техн.) потенциал стали положительнее, чем в вытяжке из этого же пигмента, изготовленного из химически чистого сырья. Это связано с более высокой концентрацией хроматных ионов в вытяжке технического хромата и подтверждает вывод о том, что различные добавки способствуют увеличению содержания пассиватора в водной вытяжке.

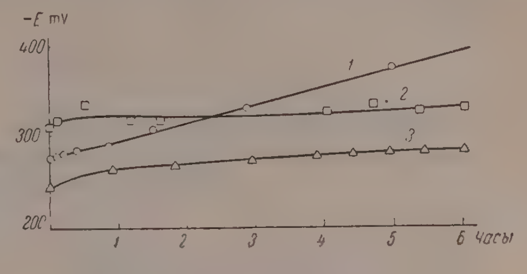


Фиг. 3. Электродные потенциалы стали в водных вытяжках смешанного хромата бария — калия (х. ч.) при различном содержании пигмента в воде: *1*—1% пигмента; *2* — 10% пигмента; *3*—40% пигмента

Сравнивая значения потенциалов в растворе хромата калия с содержанием CrO_3 — 0,5 *г/л* со значениями потенциалов в водных вытяжках

хроматов цинка и стронция, содержащих такие же количества CrO_3, приходится заключить, что пассивирующие свойства пигментов обуславливаются не только содержанием CrO_3, а зависят в некоторой степени также от других соединений, содержащихся в водных вытяжках.

Пассивирующие свойства пигментов должны сильно зависеть от того количества воды, которое будет омывать пигмент, так как это связано с концентрацией хромата в вытяжке, пассивирующей металлическую поверхность. На фиг. 3—4 показана зависимость электродного потенциала стали от отношения веса пигмента к весу воды для смешанного хромата бария — калия (техн. и х. ч.). Из кривых фиг. 3 видно, что при большом разбавлении (1% пигмента) водные вытяжки не отличаются сильными пассивирующими свойствами, и потенциал стали во времени разблагораживается. По мере уменьшения разбавления, т. е. увеличения в суспензии концентрации пигмента, пассивирующие свойства вытяжек, вследствие увеличения в них концентрации ионов хромата, резко усиливаются, потенциал стали облагораживается и становится более устойчивым во времени. Из этого следует, что хотя пленки, содержащие пассивирующие пигменты, и могут быть проницаемы для воды, но для проявления максимальной пассивирующей способности смешанного хромата бария — калия необходимо, чтобы паропроницаемость лакокрасочной пленки была по возможности меньше, что обеспечит на металлической поверхности относительно высокую концентрацию пассиватора в водной вытяжке.



Фиг. 4. То же (технический)

ВЫВОДЫ

1. Изучены пассивирующие свойства хроматных пигментов. Необратимый электродный потенциал стали в тонких слоях водных вытяжек пигментов сдвинут на 200—300 mV в положительную сторону и становится во времени весьма стабильным.

2. Потенциал стали сильно зависит от природы пигмента. По пассивирующей способности хроматные пигменты располагаются в следующий ряд: смешанный хромат бария — калия (техн.) > смешанный хромат бария — калия (х. ч.) > хромат стронция > хромат цинка.

3. Показано, что резкое отличие в пассивирующих свойствах пигментов обусловлено различной растворимостью пассивирующей части пигментов. Концентрация CrO_3 в вытяжке смешанного хромата значительно выше, чем в вытяжках из хромата стронция и цинка (10—13 *г/л* вместо 0,5 *г/л*).

Институт физической химии
Академии наук СССР
и
Государственный исследовательский
проектный институт

Поступило
15. II. 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. J. E. O. Mayne, Jndustrie (Belg.) 19, No 8, 821 (1954).
2. И. Л. Розенфельд, Замедлители коррозии в нейтральных средах, Изд. АН СССР, М., 1953.
3. И. Л. Розенфельд и Т. И. Павлуцкая, Заводск. лаборатория 21, № 4, 437 (1955).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1958, № 6

О. А. РЕУТОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОФИЛЬНЫХ И ГОМОЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ЗАМЕЩЕНИЯ У АТОМА УГЛЕРОДА МЕТОДОМ ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА

Доклад на Общем собрании Отделения химических наук Академии наук СССР 19 декабря 1957 г.

В ходе исследования механизма электрофильных и гомолитических реакций замещения у насыщенного атома углерода на примере ртутноорганических соединений [1—6] мы применили метод изотопного обмена. Так как полученные при этом результаты представляли самостоятельный интерес, то мы предприняли систематическое изучение реакций изотопного обмена следующих типов:

$$R-Hg-R+\overset{*}{Hg}\rightleftarrows R-\overset{*}{Hg}-R+Hg;$$

$$R-Hg-X+\overset{*}{Hg}\rightleftarrows R-\overset{*}{Hg}-X+Hg;$$

$$R-Hg-X+\overset{*}{Hg}X_2\rightleftarrows R-\overset{*}{Hg}-X+HgX_2;$$

(R = Ar, Alk или ClCH = CH; X = Cl или Br; применялся радиоактивный изотоп ртути Hg^{203}).

В зависимости от характера радикала указанные реакции являются реакциями замещения у насыщенного и олефинового атомов углерода, а также в ароматическом ряду. Некоторые результаты изучения этих реакций изотопного обмена излагаются в настоящем сообщении.

Симметричные ртутноорганические соединения ароматического ряда неожиданным образом реагируют с мелко раздробленной металлической ртутью в весьма мягких условиях [7]. Скорость реакции изотопного обмена

$$X-C_6H_4-Hg-C_6H_4-X+\overset{*}{Hg}\rightleftarrows X-C_6H_4-\overset{*}{Hg}-C_6H_4-X+Hg$$

существенно зависит от характера X (фиг.).

Из фигуры видно, что скорость рассматриваемой реакции изотопного обмена в зависимости от характера заместителя X возрастает в последовательности:

$$O_2N, Cl < H < CH_3 < OCH_3.$$

Точность наших опытов* не позволяет пока установить, какое из ртутноорганических соединений — динитрофенилртуть или дихлорфенилртуть — быстрее реагирует с металлической ртутью. Обращает на себя внимание то обстоятельство, что изотопный обмен идет в весьма мягких

---

* Здесь и далее (в гетерогенных реакциях) наблюдается воспроизводимость в параллельных опытах с отклонением в среднем на ± 10%.

условиях. Дианизилртуть, например, довольно быстро реагирует с металлической ртутью уже на холоду*. В бензоле при 20° (концентрация дианизилртути — 0,05 *мол/л*; ртути — 0,87 *мол/л*) равновесие устанавливается за 16 час.

В столь мягких условиях, по-видимому, невозможно протекание рассматриваемой реакции по свободно-радикальному механизму, например:

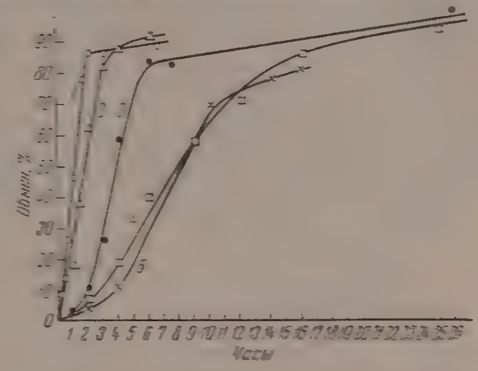
$$Ar_2Hg \rightleftarrows 2Ar\cdot + \cdot Hg\cdot$$

$$2Ar\cdot + \cdot\overset{*}{Hg}\cdot \rightleftarrows Ar_2\overset{*}{Hg}.$$

Против свободно-радикального механизма свидетельствуют также результаты изотопного обмена несимметричных диарилртутных соединений:

$$Ar-Hg-A'r+\overset{*}{Hg} \rightleftarrows$$

$$Ar-\overset{*}{Hg}-A'r+Hg.$$



Зависимость скорости изотопного обмена** от характера X: 1 — $(CH_3OC_6H_4)_2Hg$, X = CH_3O; 2 — $(CH_3C_6H_4)_2Hg$, X = CH_3; 3 — $(C_6H_5)_2Hg$, X = H; 4 — $(ClC_6H_4)_2Hg$, X = Cl; 5 — $(NO_2C_6H_4)_2Hg$, X = NO_2.

Во всех случаях опыты проводились в одинаковых условиях (в пиридине при 90 ± 0,1°, концентрация ртутноорганического соединения — 0,028 *мол/л*, 50-кратный грамм-эквивалентный избыток ртути, стандартное энергичное перемешивание)

Если бы реакция протекала через стадию образования свободных радикалов Ar˙ и A'r˙, то после установления изотопного равновесия в реакционной смеси, наряду с Ar — Hg — A'r должны были бы присутствовать также соединения Ar_2Hg и $A'r_2Hg$. В действительности же, как это показано на примере фенил-*p*-нитрофенилртути, после установления изотопного равновесия в реакционной смеси имеется только исходное несимметричное соединение.

Таким образом, рассматриваемая гомолитическая реакция изотопного обмена не является свободно-радикальной: она происходит непосредственно между молекулами диарилртути и металлической ртути, вероятно, через переходное состояние (A):

$$Ar-Hg-Ar+\cdot\overset{*}{Hg}\cdot \rightleftarrows \left[Ar \begin{matrix} Hg \\ \\ \overset{*}{Hg} \end{matrix} Ar\right] \rightleftarrows Ar-\overset{*}{Hg}-Ar+\cdot Hg\cdot$$

(A)

Судя по характеру влияния заместителей X на скорость реакции изотопного обмена, увеличение электронной плотности на атомах углерода, у которых происходит замещение, облегчает образование переходного состояния (A).

Аналогично диарилртутным соединениям арилмеркурхлориды легко вступают в реакцию изотопного обмена с радиоактивной металлической ртутью:

$$X-C_6H_4-Hg-Cl+\overset{*}{Hg} \rightleftarrows X-C_6H_4-\overset{*}{Hg}-Cl+Hg.$$

---

* В отличие от ртутноорганических соединений, аналогичная реакция изотопного обмена сурьмяноорганических соединений [8]

$$Ar_3Sb + Sb^{124} \rightleftarrows Ar_3Sb^{124} + Sb$$

протекает с заметной скоростью лишь при температурах свыше 160°.

** Во всех случаях указан процент обмена от равновесного, который принят за 100.

Электроположительные заместители X, как и в случае диарилртутных соединений, ускоряют, а электроотрицательные замедляют реакцию изотопного обмена. Все арилмеркурхлориды реагируют с металлической ртутью быстрее, чем соответствующие диарилртутные соединения. Следует отметить, что в этом случае свободно-радикальный механизм реакции еще менее вероятен, так как арилмеркурхлориды не распадаются с образованием свободных радикалов даже при облучении их растворов ультрафиолетовым светом.

При изучении реакции ртутноорганических солей жирного и алициклического рядов с металлической ртутью оказалось, что в мягких условиях (на холоду в бензоле) реагируют только α-меркурированные оксосоединения [9]. Ниже на схеме приведены формулы, а в табл. 1 — результаты изотопного обмена ртутноорганических солей с металлической ртутью.

(I) — циклогексанон с группами =O и HgBr

(II) — $C_6H_5-CH(HgBr)-COOC_2H_5$

(III) — $C_6H_5-CH(HgBr)-COOC_{10}H_{19}$

(IV) — C_6H_5-HgBr

(V) — бициклический кетон с группами =O, $CH_2C_6H_5$ и HgBr

(VI) — бициклический кетон с группами =O и HgBr

(VII) — $ClHg-CH_2-C(=O)OC_3H_7$

(VIII) — бициклический кетон с группами =O и HgCl

(IX) — бициклическое соединение с группой HgBr

(X) — $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-HgBr$

Из табл. 1 следует, что реакционная способность α-меркурированных оксосоединений по отношению к металлической ртути уменьшается в последовательности: α-броммеркурциклогексанон (I) > этиловый эфир α-броммеркурфенилуксусной кислоты (II) > *l*-метиловый эфир α-броммеркурфенилуксусной кислоты (III) > фенилмеркурбромид (IV) > 3-броммеркур-3-бензилкамфора (V) > 3-броммеркуркамфора (VI) > н. пропиловый эфир α-хлормеркуруксусной кислоты (VII), 1-хлормеркуркамфенилон (VIII).

Как видно, реакционную способность определяют не только электронный характер радикалов при атоме углерода, связанном с ртутью, но и, несомненно, в ряде случаев пространственные факторы. Именно поэтому, вероятно, *l*-ментиловый эфир α-броммеркурфенилуксусной кислоты реагирует медленнее, чем соответствующий этиловый эфир. С другой стороны, при сравнении реакционной способности эфиров α-броммеркурфенилуксусной кислоты и н.пропилового эфира α-хлормеркуруксусной кислоты

$$C_6H_5-\underset{\displaystyle HgBr}{\underset{|}{CH}}-COOC_2H_5 > C_6H_5-\underset{\displaystyle HgBr}{\underset{|}{CH}}-COOC_{10}H_{19} > ClHg-CH_2-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow OC_3H_7\end{matrix}$$

видно, что активирующее влияние фенильного радикала превалирует над пространственными затруднениями, им создаваемыми.

1-Хлормеркуркамфенилон, подобно 2-броммеркуркамфану и н.бутилмеркурбромиду, которые не являются α-меркурированными производ-

Таблица 1

Результаты изотопного обмена ртутноорганических солей с металлической ртутью

№ опыта	Ртутноорганическое соединение	Обмен в % за время в часах												
		0,5	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	6,5	10,0	14	15	20	40
1	(I)	—	81	98	99									
2	(II)	16	51	83	91	98	100							
3	(III)	2	8	45	66	76			84	93				
4	(IV)										51			
5	(V)											39		
6	(VI)												17	
7	(VII)					0							0	
8	(VIII)												0	0
9	(IX)												0	0
10	(X)													0

* Во всех опытах концентрация ртутноорганического соединения составляла 0,015 *мол/л*; в опытах 1—3 брался 66-кратный, в опытах 4—10 — 132-кратный грамм эквивалентный избыток ртути; опыты 1—8 проводились при 23°, опыты 9—10 — при 80°; в опыте 4 в качестве растворителя применялся ацетон, в опыте 6 — диоксан, в остальных опытах — бензол.

ными оксосоединений, не реагирует с металлической ртутью даже при нагревании до 100° в течение 40 час. Большая инертность атома ртути в 1-хлормеркуркамфенилоне, наблюдаемая и во многих других реакциях замещения, пока не находит удовлетворительного объяснения. Рассматриваемая реакция, по-видимому, является гомолитической.

Так как при изучении некоторых реакций симметризации ртутноорганических солей [10, 5] установлено, что симметризующий агент (KJ, NH_3) атакует не молекулы R—HgX, а связывает молекулы HgX_2, образующиеся в результате обратимой реакции

$$2R-HgX \rightleftarrows R-Hg-R + HgX_2,$$

то естественно выяснить, не играет ли равновесие такого рода определяющую роль в нашем случае. Действительно, можно представить следующий механизм рассматриваемой реакции изотопного обмена:

$$\text{а)}\ 2R-HgX \rightleftarrows R-Hg-R + HgX_2;$$

$$\text{б)}\ HgX_2 + \overset{*}{Hg} \rightleftarrows \overset{*}{Hg}X_2 + Hg;$$

$$\text{в)}\ R-Hg-R + \overset{*}{Hg}X_2 \rightleftarrows R-\overset{*}{Hg}X + R-HgX.$$

Однако такой схеме противоречат два экспериментальных факта. Первый из них заключается в том, что некоторые ртутноорганические соли реагируют с металлической ртутью в более мягких условиях, чем с галоидной ртутью. Так, например, этиловый эфир α-броммеркурфенилуксусной кислоты и бензилмеркурхлорид легко реагируют с $\overset{*}{Hg}$ в органических растворителях на холоду, но не реагируют в этих условиях с $\overset{*}{Hg}X_2$. Второй факт заключается в том, что во всех изученных нами случаях не обнаружено образования даже следов моногалоидной ртути. А между тем, если бы реакция протекала через равновесие (а), то некоторое количество моногалоидной ртути (наряду с симметричным ртутноорганическим соединением) получалось бы за счет реакции:

$$Hg + HgX_2 \rightarrow Hg_2X_2.$$

Рассматриваемая гомолитическая реакция изотопного обмена, по-видимому, не является свободно-радикальной, поскольку изотопный обмен протекает на холоду в столь мягких условиях, в которых никогда не констатировалось распада ртутноорганических соединений с образованием свободных радикалов. Против образования свободных радикалов как кинетически независимых частиц свидетельствует также то, что изотопный обмен протекает с сохранением стереохимической конфигурации у атома углерода, связанного с атомом ртути. Таким образом, механизм реакции, по-видимому, может быть представлен следующей схемой:

$$R{-}Hg{-}X + \overset{*}{Hg} \rightleftarrows \begin{matrix} & Hg & \\ R & & X \\ & \overset{*}{Hg} & \end{matrix} \rightleftarrows R{-}\overset{*}{Hg}{-}X + Hg$$

Далее мы изучили [11] реакцию изотопного обмена ртутноорганических солей (I — X, см. схему) с галоидной ртутью, меченной Hg^{203}. Оказалось, что ртутноорганические соли, являющиеся α-меркурированными оксосоединениями, реагируют, за исключением (VIII), с галоидной ртутью в мягких условиях:

$$R - HgX + \overset{*}{Hg}X_2 \rightleftarrows R - \overset{*}{Hg} - X + HgX_2.$$

Результаты опытов сведены в табл. 2. Из табл. 2 видно, что реакционная способность ртутноорганических солей по отношению к галоидной ртути уменьшается в последовательности: α-броммеркурциклогексанон (I), 3-броммеркур-3-бензилкамфора (V) > этиловый эфир α-броммеркурфенилуксусной кислоты (II) > *l*-ментиловый эфир α-броммеркурфенилуксус-

Таблица 2

Результаты изотопного обмена ртутноорганических солей с галоидной ртутью*

№ опыта	Ртутноорганические соли	Обмен в % за время в часах											
		1	2	3	4	5	6	7	8	12	15	20	36
1	(I)										97		
2	(I)		94										
3	(V)										95		
4	(V)		95										
5	(II)						0					0	
6	(II)	22	40	56	67				99				
7	(III)						0					0	
8	(III)		5	6			17		20				
9	(III)						42						
10	(III)	16	27	36	43								
11	(VI)									38			52
12	(VIII)											0	
13	(IX)											0	
14	(IX)											0	
15	(X)											0	
16	(X)											0	

* Во всех опытах взяты эквимолекулярные соотношения ртутноорганической соли и галоидной ртути. Концентрация реагирующих веществ в опытах 1—5, 7, 9, 12—16 составляет 0,015 *мол/л*; в опыте 11 — 0,02 *мол/л*, в опыте 8 — 0,05 *мол/л*, в опытах 6, 10 — 0,1 *мол/л*. В опытах 1, 3, 5, 7, 8, 13 и 15 в качестве растворителя применялся бензол, в опытах 2, 4, 6, 9, 10, 14 и 16 — ацетон, в опыте 11 — диоксан, в опыте 12 — этиловый спирт. Опыты 1, 3, 5, 7, 13 и 15 проводились при 23°, опыты 2, 4, 8, 9, 11, 14 и 16 — при 50°, опыты 6, 10 — при 53° и опыт 12 — при 75°.

ной кислоты (III) > 3-броммеркуркамфора (VI) > 1-хлормеркуркамфенилон (VIII), 2-броммеркуркамфан (IX), н. бутилмеркурбромид (X).

При сравнении соответствующих скоростей реакции различных ртутноорганических солей с металлической ртутью и галоидной ртутью можно констатировать, что резкого отличия во влиянии структурных факторов на скорость гомолитических (с $\overset{*}{Hg}$) и электрофильных с ($\overset{*}{Hg}X_2$) реакций не наблюдается.

Изотопный обмен ртутноорганических солей с галоидной ртутью ускоряется основаниями.

Так, например, изотопное равновесие между бензилмеркурбромидом и $\overset{*}{Hg}Br_2$ (концентрация веществ 0,028 *мол/л*) в толуоле, содержащем 20% диэтиламина, устанавливается при 98,4° за 3 часа. В отсутствие же диэтиламина реакция вовсе не идет. Аналогичное влияние оказывает пиридин. Можно думать, что влияние оснований связано с сольватацией атома ртути основанием, вследствие чего связь углерод — ртуть ослабляется:

$$R_1R_2R_3C{-}Hg{-}X + \overset{*}{Hg}X_2 + B{:} \rightleftarrows [R_1R_2R_3C(HgX{\cdot}{:}B)(\overset{*}{Hg}X)(X)] \rightleftarrows R_1R_2R_3C{-}\overset{*}{Hg}{-}X + HgX_2 + B$$

В случае α-меркурированных оксосоединений рассматриваемая реакция изотопного обмена ускоряется также кислотами. Каталитическое действие кислот, вероятно, связано с воздействием протона кислоты на кислород карбонильной группы, что должно также приводить к ослаблению связи углерод — ртуть:

$$-\underset{HgX}{\overset{|}{C}}-C{\overset{O}{\diagup\!\!\diagup}}- + H{-}A \rightleftarrows -\underset{HgX}{\overset{|}{C}}-C(=O\cdots H{-}A)-$$

На примере взаимодействия цис- и транс-изомеров 2-метоксициклогексилмеркурхлорида с $\overset{*}{Hg}Cl_2$ установлено, что рассматриваемая реакция изотопного обмена, подобно другим реакциям электрофильного замещения [3, 5, 12], протекает с сохранением стереохимической конфигурации у затрагиваемого углеродного атома.

Замещение у олефинового атома углерода изучалось на примере хлорвинильных соединений ртути. Несмеянов и Борисов [14], изучая обмен металла в ряду стереоизомерных металлоорганических соединений типа

$$\begin{matrix} R & & H \\ & C = C & \\ H & & M \end{matrix} \quad \text{и} \quad \begin{matrix} H & & H \\ & C = C & \\ R & & M \end{matrix},$$

установили правило, согласно которому электрофильные и гомолитические реакции обмена у олефинового атома углерода проходят с сохранением геометрической конфигурации. Доказательство этого правила дано на большом экспериментальном материале в основном непрямым «методом четных и нечетных циклов».

В настоящей работе, применив изотопный метод, мы получили прямое доказательство справедливости указанного правила [13]. В качестве примеров электрофильных реакций мы изучили взаимодействие транс- и цис-β-хлорвинилмеркурхлоридов с сулемой, меченной радиоактивной ртутью Hg^{203}. Реакции проводились в ацетоновом растворе на холоду. В обоих случаях констатировано быстрое (менее, чем в 5 мин.) установление

изотопного равновесия и строгое сохранение при этом исходной стереохимической конфигурации хлорвинильной группы:

$$1)\quad \begin{array}{ccc} Cl & & H \\ & C=C & \\ H & & HgCl \end{array} + \overset{\bullet}{Hg}Cl_2 \rightleftarrows \begin{array}{ccc} Cl & & H \\ & C=C & \\ H & & \overset{\bullet}{Hg}Cl \end{array} + HgCl_2$$

$$2)\quad \begin{array}{ccc} H & & H \\ & C=C & \\ Cl & & HgCl \end{array} + \overset{\bullet}{Hg}Cl_2 \rightleftarrows \begin{array}{ccc} H & & H \\ & C=C & \\ Cl & & \overset{\bullet}{Hg}Cl \end{array} + HgCl_2$$

В качестве примеров гомолитических реакций мы изучили взаимодействие металлической ртути, меченной Hg^{203}, с транс- и цис-β-хлорвинилмеркурхлоридами, а также с бис-транс- и бис-цис-β-хлорвинилртутью. Все четыре ртутноорганических соединения легко реагируют в ацетоне на холоду с мелкораздробленной металлической ртутью. Изотопное равновесие устанавливается за несколько часов. Все эти реакции протекают со строгим сохранением стереохимической конфигурации хлорвинильной группы:

$$3)\quad \begin{array}{ccc} Cl & & H \\ & C=C & \\ H & & HgCl \end{array} + \overset{\bullet}{Hg} \rightleftarrows \begin{array}{ccc} Cl & & H \\ & C=C & \\ H & & \overset{\bullet}{Hg}Cl \end{array} + Hg$$

$$4)\quad \begin{array}{ccc} H & & H \\ & C=C & \\ Cl & & HgCl \end{array} + \overset{\bullet}{Hg} \rightleftarrows \begin{array}{ccc} H & & H \\ & C=C & \\ Cl & & \overset{\bullet}{Hg}Cl \end{array} + Hg$$

$$5)\quad \begin{array}{ccccccc} Cl & & H & & H & & Cl \\ & C=C & & & & C=C & \\ H & & & Hg & & & H \end{array} + \overset{\bullet}{Hg} \rightleftarrows \begin{array}{ccccccc} Cl & & H & & H & & Cl \\ & C=C & & & & C=C & \\ H & & & \overset{\bullet}{Hg} & & & H \end{array} + Hg$$

$$6)\quad \begin{array}{ccccccc} H & & H & & H & & H \\ & C=C & & & & C=C & \\ Cl & & & Hg & & & Cl \end{array} + \overset{\bullet}{Hg} \rightleftarrows \begin{array}{ccccccc} H & & H & & H & & H \\ & C=C & & & & C=C & \\ Cl & & & \overset{\bullet}{Hg} & & & Cl \end{array} + Hg$$

При взаимодействии металлической ртути с транс- и цис-β-хлорвинилмеркурхлоридами, наряду с реакцией изотопного обмена, протекает также побочная реакция с образованием каломели и ацетилена:

$$Cl-CH=CH-HgCl + Hg \rightarrow H-C\equiv C-H + Hg_2Cl_2.$$

Здесь мы имеем, таким образом, типичный пример двойственной реакционной способности, столь характерной для всех β-хлорвинильных металлоорганических соединений.

Если результаты изотопного обмена бис-транс и бис-цис-β-хлорвинилртути с металлической ртутью (реакции 5 и 6) являются прямым доказательством сохранения стереохимической конфигурации при этих реакциях, то результат реакций (1—4) нуждается в дополнительном обсуждении.

Как указывалось выше (стр. 687), симметризация эфиров α-броммеркурфенилуксусной кислоты аммиаком протекает в две стадии [5]:

$$а)\ 2R-HgX \rightleftarrows R_2Hg + HgX_2;$$

$$б)\ HgX_2 + 2NH_3 \rightleftarrows HgX_2(NH_3)_2.$$

Если в изученных нами реакциях (1—4) равновесие подобного рода

$$2ClCH = CH - HgCl \rightleftarrows (ClCH = CH)_2 Hg + HgCl_2$$

играет сколь-либо существенную роль, то и бис-β-хлорвинилртуть и сулема будут вступать в реакцию изотопного обмена с $\overset{*}{Hg}$ и $\overset{*}{Hg}Cl_2$ соответственно. Наблюдаемая же нами стереохимия реакций (1—4) была бы результатом не одного, а нескольких процессов. Мы установили, однако, специальными опытами, что бис-β-хлорвинилртуть отсутствует в реакционной смеси даже в случае реакций (3) и (4), т. е. тогда, когда избыток металлической ртути, легко превращающей сулему в каломель, должен был бы способствовать сдвигу равновесия (а) вправо с образованием заметных количеств симметричного ртутноорганического соединения. Таким образом, можно утверждать, что реакции (1—4) идут не через равновесие, а $\overset{*}{Hg}Cl_2$ и $\overset{*}{Hg}$ непосредственно реагируют с β-хлорвинилмеркурхлоридами*. В связи с этим полученные нами результаты являются прямым подтверждением сохранения конфигурации у олефинового атома углерода при электрофильных и гомолитических реакциях замещения.

Механизм реакции симметричных и несимметричных хлорвинильных ртутноорганических соединений с металлической ртутью, по-видимому, аналогичен механизму рассмотренных выше реакций металлической ртути с ароматическими ртутноорганическими соединениями и α-меркурированными оксосоединениями (стр. 685 и 688).

Следует, наконец, отметить, что для всех изученных нами реакций изотопного обмена R_2Hg и $R - HgX$ с металлической ртутью можно предположить и иной механизм, основанный на аналогии с легко протекающей реакцией между солями двухвалентной ртути и металлической ртутью ($HgX_2 + Hg \rightleftarrows Hg_2X_2$), а именно:

$$R - Hg - X + \overset{\bullet}{Hg} \rightleftarrows R - Hg - \overset{\bullet}{Hg} - X \rightleftarrows R - \overset{\bullet}{Hg} - X + Hg$$

и

$$R - Hg - R + \overset{\bullet}{Hg} \rightleftarrows R - Hg - \overset{\bullet}{Hg} - R \rightleftarrows R - \overset{\bullet}{Hg} - R + Hg.$$

Однако этот механизм представляется нам менее вероятным по следующим соображениям. Связь $Hg - X$ в ртутноорганических солях $R - Hg - X$ по своей реакционной способности аналогична связи $Hg - X$ в молекуле HgX_2. Существенной зависимости реакционной способности связи $Hg - X$ в $RHgX$ от природы радикала R не отмечалось. Между тем скорость изотопного обмена $R - Hg - X$ и $\overset{*}{Hg}$ существенно зависит от характера R. Если же предположить, чта радиоактивная ртуть внедряется не по связи $Hg - X$, а по связи $R - Hg$ (с образованием $R - \overset{*}{Hg} - Hg - X$), тогда остается непонятным, почему R_2Hg реагируют с металлической ртутью медленнее, чем $R - Hg - X$.

Автор приносит глубокую благодарность членам-корреспондентам АН СССР С. З. Рогинскому, Я. К. Сыркину, Б. В. Некрасову и действительному члену АН УССР А. И. Бродскому за участие в обсуждении настоящей работы.

---

* В свете этих данных представляется маловероятным предположение [15], согласно которому реакции изотопного обмена арил- и алкилмеркургалогенидов всегда протекают через равновесие:

$$2R - HgX \rightleftarrows R_2Hg + HgX_2; \quad HgX_2 + HgX_2 \rightleftarrows HgX_2 + HgX_2;$$

$$R_2Hg + \overset{\bullet}{Hg}X_2 \rightleftarrows R - \overset{\bullet}{Hg} - X + R - Hg - X.$$

В действительности, ртутноорганические соли, вероятно, могут непосредственно реагировать с галоидной ртутью.

ВЫВОДЫ

1. Диарилртуть и арилмеркурхлориды в мягких условиях вступают в реакцию изотопного обмена с металлической ртутью, меченной Hg^{203}. Электроположительные заместители в пара-положении бензольного кольца облегчают, а электроотрицательные — затрудняют реакцию.

2. Рассматриваемые гомолитические реакции не являются свободно-радикальными, а протекают непосредственно между молекулами ртутноорганических соединений и молекулами ртути.

3. Изучена зависимость скоростей реакции изотопного обмена ртутноорганических солей ациклического и алициклического рядов с металлической ртутью и сулемой от структурных факторов, а также добавок кислот и оснований.

4. Гомолитические (с $\overset{*}{Hg}$) и электрофильные (с $\overset{*}{Hg}X_2$) реакции изотопного обмена ртутноорганических солей протекают с сохранением конфигурации у насыщенного углеродного атома.

5. При изучении изотопного обмена изомерных β-хлорвинильных ртутноорганических соединений с $\overset{*}{Hg}$ и $\overset{*}{Hg}Cl_2$ получено прямое доказательство справедливости правила А. Н. Несмеянова и А. Е. Борисова о сохранении стереохимической конфигурации при электрофильных и гомолитических реакциях замещения у олефинового атома углерода.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила
28. II. 1958

ЛИТЕРАТУРА

1. О. А. Реутов и М. А. Беспрозванный, Докл. АН СССР 80, 765 (1951).
2. О. А. Реутов и А. Н. Несмеянов, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1953, 655.
3. А. Н. Несмеянов, О. А. Реутов и С. С. Поддубная, Докл. АН СССР 88, 483 (1953); Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1953, 649, 850.
4. О. А. Реутов и Лу Цзинь-чжу, Докл. АН СССР 110, 575 (1956).
5. О. А. Реутов, И. П. Белецкая и Р. Е. Мардалейшвили, Докл. АН СССР 116, 617 (1957).
6. O. A. Reutow, Angew. Chemie, No 21, 688 (1958).
7. О. А. Реутов, и Г. М. Остапчук, Докл. АН СССР 117, № 5 (1957).
8. О. А. Реутов, О. П. Птицына, Т. П. Карпов и Т. А. Смолина, Докл. Высшей школы, № 1, 115 (1958).
9. О. А. Реутов и У Ян-цей, Докл. АН СССР 117 № 6, 1003 (1957).
10. F. C. Whitmore, R. I. Sobatzki, J. Amer. Chem. Soc. 55, 1128 (1933).
11. О. А. Реутов, Т. А. Смолина, У Ян-цей и Ю. Н. Бубнов, Доклады Высшей школы, № 2 (1958).
12. S. Winstein, T. Traylor, C. Garner, J. Amer. Chem. Soc. 77, 3714 (1955)
13. А. Н. Несмеянов, О. А. Реутов и П. Кнолль, Докл. АН СССР, 118, № 1, 99 (1958).
14. А. Н. Несмеянов и А. Е. Борисов, Докл. АН СССР 60, 67 (1948); A. N. Nesmejanow, Hauptjahrestagung, 1954 (Tagungsber. Chem. Ges. DDR), Berlin, Akademie-Verlag, 1955, стр. 34; A. N. Nesmejanow, A. E. Borisov, Tetrahedron, I (1957).
15. В. Д. Нефедов и Е. Н. Синотова, Сб. работ по радиохимии, Изд. Ленингр. ун., 1955, стр. 110 и 113.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 6

Л. Г. МАКАРОВА и Е. А. ГРИБЧЕНКО

РАЗЛОЖЕНИЕ БОРФТОРИДОВ АРИЛДИАЗОНИЕВ В ЭФИРАХ БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ

В одном из предыдущих сообщений [1] показано, что фенил, образующийся при термическом разложении борфторида фенилдиазония в производных бензола, содержащих в качестве заместителей ориентанты второго рода — нитро-, карбэтокси-, триалкиламмониевую группы, вступает в бензольное кольцо к этим ориентантам в мета-положение, чем доказывается катионоидная природа этого фенила и гетеролитический характер распада генерирующей его диазониевой соли. Мы исследовали также разложение борфторида фенилдиазония в других, кроме этилового, эфирах бензойной кислоты — в метиловом, н. пропиловом, изопропиловом и н. бутиловом — и разложение *p*-бром- и *p*-нитрофенилдиазонийборфторидов в этиловом эфире бензойной кислоты.

Разложение борфторида фенилдиазония в метиловом эфире бензойной кислоты производились при 76 и 100°. В обоих случаях произошло вступление фенила в ядро метилбензоата, главным образом в мета-положение, но наряду с мета-изомером образовался в небольшом количестве пара-изомер. Отношение количеств образовавшихся мета- и пара-изомеров равно 15 : 1 при 76° и 12 : 1 при 100°. Из всех подвергнутых воздействию борфторида фенилдиазония алкилбензоатов только метиловый эфир бензойной кислоты дал, наряду с продуктом вступления фенила в мета-положение как главным продуктом реакции, в незначительном количестве также продукт пара-замещения.

При разложении борфторида фенилдиазония в н. пропиловом и н. бутиловом эфирах бензойной кислоты имеет место вступление фенила только в мета-положение к карбалкоксильной группе: после омыления в обоих этих случаях получена лишь метадифенилкарбоновая кислота. Кроме того, в этих случаях, так же как при разложении борфторида фенилдиазония в этиловом эфире бензойной кислоты, фенил из борфторида фенилдиазония воздействовал на саму карбалкоксильную группу, и в результате реакции переэтерификации образовался фениловый эфир бензойной кислоты:

$$C_6H_5C(=O)OAlk + C_6H_5N_2BF_4 \rightarrow m\text{-}C_6H_4(COOAlk)(C_6H_5) + C_6H_5COOC_6H_5$$

$$Alk = n\text{-}C_3H_7,\ n\text{-}C_4H_6$$

Переэтерификация является единственным результатом воздействия *p*-бром- и *p*-нитрофенилдиазонийборфторидов на этилбензоат:

$$ArN_2BF_4 + C_6H_5COOC_2H_5 \rightarrow C_6H_5COOAr,$$

$$Ar - p - BrC_6H_4;\ p - O_2NC_6H_4.$$

В обоих случаях не происходило вступления арилов в бензольное ядро.

При разложении борфторида фенилдиазония в изопропиловом эфире бензойной кислоты не произошло ни вступления фенила в бензойное кольцо, ни воздействия фенила на карбалкоксильную группу с образованием фенилового эфира бензойной кислоты. Основным продуктом реакции явился эфир бензойной кислоты и трипропилфенола $C_6H_5COOC_6H_2(C_3H_7)_3$ или эфир бензойной кислоты и спирта $C_6H_5COOC_9H_{18}C_6H_5$ с невыясненным строением скелета фенольной (спиртовой) части молекулы. Кроме того, в продуктах реакции найден фторуглеводород $C_{10}H_{13}F$. Возникновение этих веществ обязано, вероятно, воздействию фенила из борфторида фенилдиазония на продукт деструктивного, дегидрирующего, конденсирующего или иного действия фтористого бора из фенилдиазонийборфторида на изопропилбензоат.

Таким образом, при разложении борфторида фенилдиазония в метиловом, этиловом, н. пропиловом и н. бутиловом эфирах бензойной кислоты фенил из фенилдиазонийборфторида, в отличие от фенила, образующегося при разложении гомолитически распадающихся диазосоединений [2], диароилперекисей [3], а также из других источников [4], вступает в бензольное кольцо преимущественно или исключительно в мета-положение к карбалкоксильной группе, чем подтверждается отличие фенила из борфторида фенилдиазония от этих радикалов и его электрофильный характер.

Наличие замещения также и в пара-положение, хотя и в меньшей степени, чем в мета-положение, при разложении в метилбензоате может быть объяснено относительной слабостью карбалкоксильной группы как мета-ориентанта: как известно, при нитровании эфиров бензойной кислоты образуется менее 70% эфира метанитробензойной кислоты [5]. Так же переэтерификация арилом из арилдиазонийборфторидов этилового и, в небольшой степени, н. пропилового и н. бутилового эфиров бензойной кислоты, не имеющая прецедентов в воздействии арилрадикалов из других диазосоединений как на алкилбензоаты, так и на другие сложные эфиры, является, как это рассмотрено ранее, доказательством электрофильного характера этого арила и гетеролитического типа распада генерирующей его диазониевой соли.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Разложение борфторида фенилдиазония в метиловом эфире бензойной кислоты. В нагреваемые до 76—78° 272 *г* (2 *мол*) метилбензоата внесено в течение 1 часа при перемешивании мешалкой 96 *г* (0,5 *мол*) борфторида фенилдиазония. Происходит обильное выделение белого дыма, реакционная смесь постепенно становится темно-красной. По окончании внесения смесь перемешивалась в течение 1 часа при 80°, затем растворялась в эфире, промывалась 10%-ным раствором едкого натра, водой и высушивалась сульфатом натрия. После отгонки эфира и с ним легко кипящих продуктов и метилбензоата получены фракции: фракция I т. кип. 158—162° (5 *мм*), 0,45 *г* и фракция II, 167—173° (5 *мм*), 7,1 *г*. Фракция I закристаллизовалась; на лакмусе она нейтральна; после кристаллизации из этилового спирта плавится при 117°. Температура плавления метилового эфира *p*-дифенилбензойной кислоты 117° [6]

Найдено %: C 78,89; 78,94; H 5,82; 5,95
$C_{14}H_{14}O_2$. Вычислено %: C 79,22; H 5,699

Фракция II представляет собой масло, которое после кипячения с 25 *мл* 30%-ного водного раствора едкого натра в течение 6 час. при разбавлении водой полностью растворилось (натриевые соли дифенил-4-и дифенил-2-карбоновых кислот в воде не растворимы). Щелочной раствор подкислен, нейтрализован содой; содовый раствор подвергнут перегонке с паром. В отгоне реакция на фенол с хлорным железом и бромной водой отрицатель-

Таблица

Разложение борфторидов арилдиазониев в алкилбензоатах

$Ar_2N_2BF_4$		$C_6H_5COOAlk$		Условия реакции	Продукты реакции	Найдено в %		Вычислено в %	
Ar	количество в г	Alk	количество в г			C	H	C	H
C_6H_5	86	CH_3	272	100—110°, 2 часа	Фр. I, т. кип. 160—175° (5 *мм*) $\xrightarrow{\text{омыление}}$ к-та с т. пл. 164°,[а] 3,2 *г*; к-та с т. пл. 222°,[б] 0,27 *г*; фенол[в] Фр. II, т. кип. 180—220° (5 *мм*), осадок с т. пл. 117°[г], 0,05 *г*; фильтрат, после омыления—к-та с т. пл. 164°[а], 1,8 *г*; фенол[в].				
C_6H_5	48	n-C_3H_7	122	80°, $2^1/_2$ часа	Т. кип. 165—180° (8 *мм*) $\xrightarrow{\text{омыление}}$ к-та с т. пл. 164°[а], фенол[в]				
C_6H_5	100	n-C_4H_9	138	85—90°, 3 часа	Фр. I, т. кип. 130—175° (5 *мм*) $\xrightarrow{\text{омыление}}$ бензойная к-та; фенол[в]. Фр. II, т. кип. 175—230° (5 *мм*) $\xrightarrow{\text{омыление}}$ к-та с т. пл. 164°[а]				
p-BrC_6H_4	40	C_2H_5	111	110°, 3 часа	Т. кип. 175—210° (5 *мм*) закристаллизовалось, т. пл. 104—105°[д,е], 5 *г*	56,05; 56,29	3,22; 3,09	56,34	3,27
p-$O_2NC_6H_4$	80	C_2H_5	250	130°, $5^1/_2$ часа	Т. кип. 120—210° (4 *мм*) закристаллизовалось, т. пл. 139—141°[ж,е], 6,3 *г*	63,77 63,68	4,04 4,09	64,19	3,70

а) Не дает депрессии температуры плавления с заведомой m-дифенилкарбоновой кислотой. б) Температура плавления дифенил-4-карбоновой кислоты 222° [6]; 218—219° [9]. в) Реакция с хлорным железом и бромной водой. г) Не дает депрессии температуры плавления с метиловым эфиром дифенил-4-карбоновой кислоты. д) Температура плавления p-бромфенилбензоата 104° [10]. е) Кристаллизован из этилового спирта. ж) Температура плавления p-нитрофенилбензоата 142—142,5° [11]

ная. Из содового раствора соляной кислотой высажен осадок, кристаллизованный из петролейного эфира (т. кип. 34—70°) и этилового спирта (т. пл. 164°). Температура плавления метадифенилкарбоновой кислоты 160° [7], 166° [8]. Получено мета-изомера 4 *г* и пара-изомера (в пересчете на дифенилкарбоновую кислоту) 0,26 *г*. Результаты остальных аналогичных опытов приведены в таблице.

Разложение борфторида фенилдиазония в изопропиловом эфире бензойной кислоты. При начальной температуре 90° в 164 *г* (1 *мол*) изопропилового эфира бензойной кислоты при перемешивании мешалкой начали вносить небольшими порциями борфторид фенилдиазония; основная масса внесена при температуре 75—80° в течение 1,5 час. Диазония 96 *г* (0,5 *мол*). Смесь выдерживалась в течение часа при этой же температуре. По охлаждении реакционная смесь представляет собой твердую массу. Масса растворена в эфире, промыта 10%-ным раствором едкого натра (из щелочного раствора после подкисления получено 100 *г* бензойной кислоты), водой, высушена сернокислым натрием; после отгонки эфира на водяной бане перегнана в вакууме. Получено: фракция I, т. кип. 55—91° (13 *мм*), 12,38 *г*; фракция II, т. кип. 120—140° (13 *мм*), 10 *г*; фракция III, т. кип. 160—180° (5 *мм*), 13,23 *г*. Далее при 220—240° (5 *мм*) с разложением перегонялась вязкая красная карамелеобразная масса.

Фракция I после повторной перегонки имеет следующие константы: т. кип. 157°; n_D^{20} 1,4712; d_4^{20} 0,9699

Найдено %: C 78,80; 78,90; H 8,57; 8,42; F 12,20; 11,58
$C_{10}H_{13}F$. Вычислено %: C 78,91; H 8,67; F 12,48

Фракция II после повторной перегонки имела константы: т. кип. 83—84° (3 *мм*); n_D^{20} 1,4810 d_4^{20} 0,9198; вес 6 *г*

Найдено %: C 81,81; 81,71; H 10,83; 10,67
$C_{15}H_{24}O$. Вычислено %: C 81,76; H 10,98

0,2 *г* вещества обработано хлористым бензоилом по Шоттен-Бауману. Образовавшийся осадок промыт водой, перекристаллизован из этилового спирта, т. пл. 136—137,5°; не дает депрессии температуры плавления в смешанной пробе с веществом фракции III. Фенилуретан вещества фракции II после кристаллизации из гептана имеет т. пл. 177,5—178°

Найдено %: C 77,23; 77,28; H 8,58; 8,54
$C_{22}H_{29}O_2N$. Вычислено %: C 77,83; H 8,6

Фракция III закристаллизовалась. После кристаллизации из этилового спирта и из гептана плавится при 136,5—137,5°

Найдено %: C 81,39; 81,45; H 8,85; 8,67
$C_{11}H_{14}O$. Вычислено %: C 81,50; H 8,69

Найдено %: *M* 310,312
$C_{22}H_{28}O_2$. Вычислено %: *M* 324

0,5 *г* вещества кипятилось в течение 6 час. с 20 *мм* 10%-ного раствора едкого натра в метиловом спирте. Метиловый спирт отогнан, остаток разбавлен водой. Полученный щелочной раствор обработан эфиром; эфирный экстракт промыт водой, высушен сернокислым натрием. После отгонки эфира осталось 0,2 *г* масла, которые были нагреты на кипящей водяной бане с 0,1 *мл* фенилизоцианата. При охлаждении образовался осадок, после кристаллизации из гептана температура плавления и смешанная температура плавления с фенилуретаном, полученным из ве-

щества фракции II, 177,5—178°. Щелочной раствор подкислен 15%-ной серной кислотой, извлечено эфиром; после отгонки эфира остался осадок, который после возгонки плавился при 122°; смешанная температура плавления с бензойной кислотой 122°.

ВЫВОДЫ

1. Фенил, образующийся при разложении борфторида фенилдиазония, вступает в карбалкоксильную группу эфиров бензойной кислоты — н. пропилового и н. бутилового — в мета-положение, а также переэтерифицирует эти эфиры; в метиловый эфир бензойной кислоты вступает в мета- и, в небольшой степени, в пара-положение; с изопропиловым эфиром бензойной кислоты дает эфир бензойной кислоты $C_6H_5COOC_{15}H_{24}$.

2. Переэтерификация является единственным результатом воздействия арилов из борфторидов *p*-бром и *p*-нитрофенилдиазониев на этилбензоат.

3. Вступление арила из борфторида арилдиазония в мета-положение к карбалкоксильной группе эфиров бензойной кислоты, а также переэтерификация им этих эфиров доказывают катионоидную природу этого арила и гетеролитический характер распада борфторида арилдиазония.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступила
19. XII. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Несмеянов и Л. Г. Макарова, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1947, 213.
2. M. Gomberg, W. E. Bachman, J. Amer. Chem. Soc. 46, 2339 (1924); M. Comberg, J. C. Pernert, J. Amer. Chem. Soc. 48, 1372 (1926).
3. R. L. Dannley, E. C. Gregg jr., J. Amer. Chem Soc. 76, 2997 (1954); D. H. Hey, J. Chem. Soc. 1934, 1966.
4. W. S. Rapson, R. G. Schuttleworth, Nature 147, 675 (1941).
5. A. F. Holleman, Recueil trav. chim. 18, 267 (1899); R. Camp, Arch. Pharmazie 240 (1901); J. W. Baker, W. G. Moffitt, J. Chem. Soc. 1931, 314.
6. W. Schlenk, T. Weickel, Ann. chimie 368, 304 (1909).
7. L. Ogliati, Ber. 27, 3390 (1894).
8. P. Jacobson, W. Lischke, Ber. E. 28, 2547 (1895).
9. O. Döbner, Ann. Chimie 172, 111 (1874).
10. W. Wohlleben, Ber. 42, 4374 (1909).
11. C. Schiaparelli, Gazz. chem. ital. 11, 73 (1881); H. Hübner, Ann. chimie, 210, 379 (1881).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 6

М. Г. ВОРОНКОВ, В. П. ДАВЫДОВА и Б. Н. ДОЛГОВ

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АЛКОКСИСИЛАНОВ

СООБЩЕНИЕ 10. НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА ЦИКЛИЧЕСКИХ ЭФИРОВ ДИАЛКИЛСИЛАНДИОЛОВ И ОРТОКРЕМНЕВОЙ КИСЛОТЫ

Ранее было показано [1—3], что ацетоксисиланы гладко реагируют со спиртами с образованием соответствующих алкоксисиланов и уксусной кислоты:

$$\gt Si-OCOCH_3 + HOR \rightarrow \gt Si-OR + CH_3COOH.$$

В настоящей работе нами исследовалась возможность применения указанной реакции для синтеза циклических эфиров диалкилсиландиолов (2,2-диалкил-1,3-диокса-2-силацикланов) путем взаимодействия диалкилдиацетоксисиланов с гликолями по схеме:

$$R_2Si(OCOCH_3)_2 + (HO)_2(CH_2)_n \rightarrow R_2Si{<}^{O}_{O}{>}(CH_2)_n + 2CH_3COOH.$$

До сих пор были описаны лишь два циклических эфира вышеуказанного строения с $R = CH_3$ и $n = 3$ и 4, полученные реакцией три- и тетраметиленгликоля с диметилдихлорсиланом или диметилдиэтоксисиланом [4, 5]. Попытки получить 2,2-диметил-1,3-диокса-2-силациклононан ($n = 6$) и 2,2-диметил-1,3-диокса-2-циклопентан ($n = 2$) окончились неудачей [4]. В последнем случае продуктом реакции оказался димер (ср. № 5 в таблице). Нами найдено, что диалкилдиацетоксисиланы легко реагируют с гликолями по вышеприведенной схеме, образуя с выходом 50—70% циклические эфиры диалкилсиландиолов, содержащие 6—9-членные циклы ($n = 3$—6). Соединения этого типа с $n = 5$ и 6 до сих пор были неизвестны, причем возможность существования 9-членных циклов ставилась под сомнение [4].

Реакция осуществляется путем простого смешения компонентов и последующей отгонки в вакууме образующейся уксусной кислоты *. Дальнейшая вакуумная перегонка позволяет выделить циклический эфир. Полученные нами таким путем соединения приведены в таблице.

Надо отметить, что после отгонки уксусной кислоты от смеси диалкилдиацетоксисилана с соответствующим гликолем остаток в основном представляет собой полимер, образующийся по схеме:

$$xR_2Si(OCOCH_3)_2 + xHO(CH_2)_nOH \xrightarrow{-2xCH_3COOH} [R_2SiO(CH_2)_nO]_x.$$

---

* При отгонке уксусной кислоты при обычном давлении основным продуктом реакции оказываются ацетаты гликолей.

Таблица

Циклические эфиры диалкилсиландиолов и ортокремневой кислоты

№ вещества	Формула вещества	Т. кип. в °C (p в *мм* рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}	*M* вычислено	*M* найдено	Найдено в % Si	Найдено в % C	Найдено в % H	Вычислено в % Si	Вычислено в % C	Вычислено в % H	Выход в %
1*	CH_3 $O-CH$ $(C_2H_5)_2Si$ CH_3 $O-CH_3$	53,0—53,7 (7)	1,4262	0,9350	174,3	175,6 167,6	16,01 16,01	55,66 55,62	10,44 10,60	16,11	55,13	10,41	61
2	$(CH_3)_2Si\langle^{O-CH_2-CH_2}_{O-CH_2-CH_2}$	145—147 (751)	1,4222	0,9622	146,3	144,1	19,74 19,56	—	—	19,2	—	—	46
3*	$O-CH_2-CH_2$ $(CH_3)_2Si$ CH_2 $O-CH_2-CH_2$	46—47 (8)	1,4308	0,9664	160,3	159,4 163,6	17,69 16,97	52,45 52,63	10,11 10,07	17,52	52,75	10,06	54
4*	$(CH_3)_2Si\langle^{O-CH_2-CH_2-CH_2}_{O-CH_2-CH_2-CH_2}$	65—66 (6)	1,4402	0,9660	174,3	174,3 180,3	16,04 16,04	55,22 55,40	10,46 10,41	16,11	55,13	10,41	47
5**	$(CH_3)_2Si\langle^{O-CH_2-CH_2-O}_{O-CH_2-CH_2-O}\rangle Si(CH_3)_2$	78—80 (10)	—	—	236,4	—	23,41 23,28	—	—	23,76	—	—	70
6*	CH_3 $(CH_3)_2Si\langle^{O-CH_2-CH-O}_{O-CH-CH_2-O}\rangle Si(CH_3)_2$ CH_3	160—162,5 (761,5)	1,4300	1,0067	264,5	264,9 258,9	20,98 21,28	45,39 45,41	9,35 9,36	21,24	45,41	9,15	68
7	$CH_2\langle^{CH_2-O}_{CH-O}\rangle Si\langle^{O-CH_2}_{O-CH}\rangle CH_2$ CH_3 CH_3	118,5 (15)	1,4412	1,1163	204,3	201,4 199,7	13,25 13,51	—	—	13,74	—	—	85

* Новое соединение.

** Температура плавления 56° (из диоксана). При хранении превращается в жидкость с n_D^{20} 1,4380

Лишь дальнейшая термическая деполимеризация этого полимера приводит к образованию ожидаемого циклического эфира диалкилсиландиола

$$[R_2SiO(CH_2)_nO]_x \rightleftarrows xR_2Si\begin{matrix} O \\ \\ O \end{matrix}(CH_2)_n.$$

Последняя реакция является обратимой. Попытки получить пятичленные диоксасилацикланы реакцией диметилдиацетоксисилана с этилен- и пропиленгликолями в обоих случаях привели к образованию индивидуальных димерных соединений, также приведенных в таблице (№ 5 и 6), медленно полимеризующихся при хранении по вышеприведенной схеме.

При взаимодействии тетраацетоксисилана с 1,3-бутандиолом нам удалось получить с хорошим выходом спироциклический эфир ортокремневой кислоты — 4,8-диметил-1,5,7, 11-тетраокса-6-силаспиро[5,5]ундекан (№ 7 в таблице), ранее синтезированный взаимодействием $SiCl_4$ с указанным гликолем [6]. В противоположность этому реакция тетраацетоксисилана с 1,4-бутандиолом и 1,5-пентандиолом привела лишь к образованию ацетатов последних.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гликоли — продажные х. ч. препараты — перегонялись в вакууме непосредственно перед введением в реакцию. Диметил- и диэтилдиацетоксисиланы, а также тетраацетоксисилан получены реакцией соответствующих хлорсиланов с уксусным ангидридом [1, 3].

К 0,2—0,4 *мол* диалкилдиацетоксисилана прибавлялось при охлаждении и перемешивании эквимолекулярное количество соответствующего гликоля (в некоторых случаях реакция проводилась в среде растворителя — эфир или хлороформ). Смесь перемешивалась 2 часа при комнатной температуре, после чего фракционировалась в вакууме. Полученные таким образом циклические эфиры диалкилсиландиолов очищались вторичной перегонкой в вакууме, после чего сразу же определялись их физические константы и молекулярный вес. Приводим описание трех типичных опытов.

Реакция диметилдиацетоксисиланов с 1,2-пропандиолом. 52,9 *г* (0,3 *мол*) диметилдиацетоксисилана смешивались с 22,8 *г* (0,3 *мол*) 1,2-пропандиола. После перемешивания и последующей фракционированной перегонки реакционной смеси в вакууме получено 26,7 *г* (68%) вещества № 6 (см. таблицу) с т. кип. 76—79° (11 *мм*), возможно, являющегося смесью двух изомеров с различным положением двух метильных групп (4,9 и 5,9). Очищенное вторичной перегонкой, оно обладало константами, приведенными в таблице. После трехмесячного хранения в запаянной ампуле молекулярный вес вещества возрос до 480 (476,5; 486,4), хотя состав его не изменился.

Реакция диметилдиацетоксисилана с 1,6-гександиолом. К раствору 41,4 *г* (0,35 *мол*) 1,6-гександиола в 100 *мл* сухого хлороформа добавлялось 56,4 *г* (0,32 *мол*) диметилдиацетоксисилана. После перемешивания растворитель отгонялся, и остаток фракционировался в вакууме. Выход 2,2-диметил-1,3-диокса-2-силациклононана с т. кип. 140—142° (14 *мм*) — 26,1 *г* (47%); после вторичной перегонки он обладал константами, приведенными в таблице.

Реакция тетраацетоксисилана с 1,3-бутандиолом. К раствору 50,2 *г* (0,19 *мол*) тетраацетоксисилана в 50 *мл* абсолютного эфира добавлялось 35,1 *г* (0,39 *мол*) 1,3-бутандиола. После отгонки эфира реакционная смесь фракционировалась в вакууме. Когда отогналось теоретическое количество уксусной кислоты, в перегонной колбе остался твердый полимер, деструктивная перегонка которого в вакууме на металлической бане

(температура бани 200°) дала 33,0 *г* (85%) вещества № 7 с т. кип. 120—122° (15 *мм*). После вторичной перегонки оно обладало константами, приведенными в таблице. Литературные данные [6]: т. кип. 115° (11,5 *мм*).

Реакция тетраацетоксисилана с 1,4-бутандиолом и 1,5-пентандиолом. При взаимодействии тетраацетоксисилана в совершенно аналогичных условиях с 1,4-бутандиолом и 1,5-пентандиолом выделены лишь их диацетаты: $CH_3OCO(CH_2)_4OCOCH_3$ с т. кип. 110—111° (12 *мм*); d_4^{20} 1,0360; n_D^{20} 1,4300; эфирное число: найдено 650,3, 648,6; вычислено — 644,1 (выход 26% от теорет.) и $CH_3OCO(CH_2)_5OCOCH_3$ с т. кип. 134—135° (12 *мм*); d_4^{20} 1,0198; n_D^{20} 1,4831, эфирное число: найдено 581,9; вычислено 596,1 (выход 16% от теорет.).

ВЫВОДЫ

1. Разработан новый метод синтеза 2,2-диалкил-1,3-диокса-2-силациклланов реакцией диалкилдиацетоксисиланов с β-,γ-, δ- и ε-гликолями. Этим методом синтезированы четыре таких соединений с 6-, 7-, 8- и 9-членными циклами, причем три из них впервые.

2. Реакция диалкилдиацетоксисиланов с этиленгликолем и пропиленгликолем приводит к образованию 2,2,7,7-тетраалкил-1,3,6,8-тетраокса-2,7-дисилациклодекана или соответственно его диметильного производного.

3. При взаимодействии тетраацетоксисилана с 1,3-бутандиолом получен 4,8-диметил-1,5,7,11-тетраокса-6-силаспиро-[5,5]-ундекан.

Институт химии силикатов
Академии наук СССР

Поступила
22. XII. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Андрианов, А. А. Жданов и А. А. Богданова, Докл. АН СССР 94, 697 (1954).
2. Б. Н. Долгов, В. П. Давыдова и М. Г. Ворнков, Ж. общ. химии 27, 921 (1957).
3. Б. Н. Долгов, В. П. Давыдова и М. Г. Воронков, Ж. общ. химии 27, 1593 (1957).
4. R. H. Krieble, C. A. Burkhard, J. Amer. Chem. Soc. 69, 2689 (1947).
5. H. W. Kohlschütter, G. Jaekel, Z. anorgan. und allgem. Chem. 271, 185 (1953).
6. W. Hahn, Makromolek. Chem. 11, 51 (1953).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 6

Д. Н. АНДРЕЕВ и Э. В. КУХАРСКАЯ

О НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВАХ СВЯЗИ Si—$C_{арил}$ В КРЕМНЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ, СОДЕРЖАЩИХ В γ-ПОЛОЖЕНИИ КАРБОКСИЛЬНУЮ ИЛИ СЛОЖНОЭФИРНУЮ ГРУППУ

При изучении свойств триметилсилилпропионовой кислоты — первого представителя кремнеорганических кислот, содержащих карбоксильную группу в γ-положении к атому кремния, Соммер с сотрудниками обнаружили, что при действии на нее концентрированной H_2SO_4 имеет место отщепление метильной группы в виде метана и после гидролиза водой образуется с хорошим выходом дикарбоновая кислота, содержащая силоксановую связь [1]. Промежуточным продуктом является, как установили позднее Соммер с сотрудниками [2], кремнеорганический сульфат, разлагающийся под действием воды с образованием связи Si — O — Si.

$$(CH_3)_3SiCH_2CH_2COOH \xrightarrow{H_2SO_4} HOSO_3\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{Si}}CH_2CH_2COOH + CH_4$$

$$\downarrow H_2O$$

$$[HOOCCH_2CH_2Si(CH_3)_2]_2O$$

Эта интересная реакция была недавно исследована Долговым и нами [3] на примере метилдиэтилсилилпропионовой кислоты, причем было установлено, что в этом случае под действием H_2SO_4 также имеет место отщепление метильной группы:

$$2CH_3(C_2H_5)_2SiCH_2CH_2COOH \xrightarrow[H_2O]{H_2SO_4} [HOOCCH_2CH_2Si(C_2H_5)_2]_2O + 2CH_4.$$

Вторым возможным путем синтеза двуосновных кремнеорганических кислот, содержащих силоксановую связь, могло явиться расщепление связи Si—$C_{арил}$ в арилалкилсилилпропионовых кислотах под действием разбавленных кислот. Эта реакция была нами проверена на примере синтеза 4,6-диметил-4,6-диэтил-4,6-дисила-5-оксанонандикарбоновой кислоты (III):

$$\underset{(I)}{CH_3(C_2H_5)C_6H_5SiCH_2Cl} + NaCH(COOC_2H_5)_2 \rightarrow \underset{(II)}{CH_3(C_2H_5)C_6H_5SiCH_2CH(COOC_2H_5)_2}$$

$$(II) \xrightarrow[HCl]{KOH} CH_3(C_2H_5)C_6H_5SiCH_2CH_2COOH \xrightarrow[H_2O]{HCl} \underset{(III)}{[HOOCCH_2CH_2Si(C_2H_5)CH_3]_2O} + C_6H_6$$

Однако выделить промежуточную одноосновную кремнеорганическую кислоту (метилэтилфенилсилилпропионовую) нам не удалось. При нейтрализации продуктов омыления (II) избытком соляной кислоты произошло гидролитическое расщепление связи Si—$C_{арил}$, и с выходом 58% на малонат была получена двуосновная кремнеорганическая кислота (III)

Отметим, что при применении метода Соммера выход двуосновных кислот на малонат составлял близкую величину ~60—62%. Как и следовало ожидать, вследствие своего несимметричного строения (наличия у каждого атома кремния по одному метильному и одному этильному радикалу) кислота (III) оказалась жидкой, а не кристаллической, как ее аналоги, содержащие только метильные или этильные радикалы.

Представляло интересным исследовать, как будет себя вести в тех же условиях малонат, содержащий у атома кремния два фенильных радикала. Можно было предполагать, что при его омылении будет получаться полисилоксан, содержащий в цепи следующие звенья: $-\underset{\displaystyle CH_2CH_2COOH}{\overset{\displaystyle R}{\underset{|}{\overset{|}{Si}}}}-O-$. С этой целью, исходя из хлорметилметилдифенилсилана действием натриймалонового эфира, был получен малонат (IV), который, в отличие от малоната (II), оказался весьма устойчив к гидролитическому расщеплению и при омылении дал замещенную малоновую кислоту (V). Последняя при нагревании при 140—150° декарбоксилировалась в метилдифенилсилилпропионовую кислоту (VI). Нагревание (VI) при 200—210° в вакууме неожиданно вызвало отщепление фенильного радикала и образование с выходом ~50% сложного кремнеорганического эфира (VII):

$$CH_3(C_6H_5)_2SiCH_2Cl + NaCH(COOC_2H_5)_2 \rightarrow \underset{\text{(IV) (35,7\%)}}{CH_3(C_6H_5)_2SiCH_2CH(COOC_2H_5)_2}$$

$$\text{(IV)} \xrightarrow[\text{HCl}]{\text{KOH}} \underset{\text{(V) (75,3\%)}}{CH_3(C_6H_5)_2SiCH_2CH(COOH)_2} \xrightarrow{140-150^\circ} \underset{\text{(VI) (выход количественный)}}{CH_3(C_6H_5)_2SiCH_2CH_2COOH}$$

$$\text{(VI)} \xrightarrow[\text{(6 мм)}]{200-210^\circ} \underset{\text{(VII) (}\sim 50\%\text{)}}{\begin{array}{l} CH_3(C_6H_5)SiCH_2CH_2COOH \\ \quad | \\ OOCCH_2CH_2Si(C_6H_5)_2CH_3 \end{array}}$$

При гидролизе водой этого сложного эфира была выделена кислота (VI), что подтверждает строение (VII).

Как известно, связь Si — Сарил является термически весьма прочной связью; кремнеуглеводороды, содержащие арильные радикалы, выдерживают обычно нагревание до 300° и выше без разложения. Наблюдаемая нами реакция отщепления фенильного радикала при сравнительно низких температурах (200—210°), сопровождавшаяся образованием сложного эфира (VII), должна быть приписана наличию в молекуле (VI) карбоксильной группы, которая при этих температурах оказалась способной расщеплять связь Si—Сарил, подобно действию сухого HCl в растворе уксусной кислоты [4].

$$\begin{array}{l} \quad C_6H_5 \\ \quad | \\ CH_3-SiCH_2CH_2COOH \\ \quad | \\ \boxed{C_6H_5} \\ \boxed{H}\ OOCCH_2CH_2Si(C_6H_5)_2CH_3 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} \quad C_6H_5 \\ \quad | \\ CH_3SiCH_2CH_2COOH \\ \quad | \\ \quad OOCCH_2CH_2Si(C_6H_5)_2CH_3 \end{array} + C_6H_6$$

Различие в устойчивости малонатов (II) и (IV) к гидролитическому расщеплению свидетельствует о том, что наличие при одном атоме кремния двух фенильных радикалов значительно повышает химическую стойкость связей Si—Сарил к гетеролитическому (ионному) распаду. В то же время

наличие тех же двух фенильных радикалов в одноосновной кислоте (VI) не только не препятствует, но, возможно, даже способствует термическому распаду или, вернее, термическому взаимодействию связи Si — $C_{арил}$ (VI) с водородом карбоксильной группы второй молекулы той же кислоты, в результате чего образуется сложный кремнеорганический эфир кремнеорганической кислоты и бензол.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Хлорметилметилэтилфенилсилан (I). Исходным соединением для синтеза (I) являлся хлорметилметилфенилхлорсилан, который был получен действием магнийбромфенила на хлорметилметилдихлорсилан и имел следующие константы: т. кип. 238—240°; n_D^{20} 1,5370; d_4^{20} 1,1986; найдено *MR* 53,35; вычислено *MR* 54,57. Литературные данные [5]; т. кип. 136° (24 *мм*).

Исходя из 36,5 *г* магния (1,5 *мол*), 162,5 *г* бромистого этила и 300 *мл* абсолютного эфира, был приготовлен реактив Гриньяра, к которому затем было добавлено 189 *г* (0,9 *мол*) хлорметилметилфенилхлорсилана. После нагревания в течение 8 час. смесь разлагалась разбавленной соляной кислотой, эфирный слой отделялся, промывался и высушивался $CaCl_2$. Эфир отгонялся, а остаток фракционировался. Выделено 106 *г* (I); выход 58%; т. кип. 239—240°; n_D^{20} 1,5228; d_4^{20} 1,0179; найдено *MR* 59,61; вычислено *MR* 59,57. найдено Si 13,87; 14,21%; вычислено для $C_{10}H_{15}ClSi$ 14,12%.

Метилэтилфенилсилилметилмалонат (II). К приготовленному из 20,7 *г* (0,90 *мол*) металлического натрия, 152,2 *г* (0,95 *мол*) малонового эфира и 600 *мл* абсолютного этанола натриймалоновому эфиру добавлялось 180 *г* (0,90 *мол*) (I). Смесь нагревалась 28 час., спирт отгонялся и к остатку добавлялось 200 *мл* воды и 100 *мл* эфира. Эфирный раствор отделялся, промывался водой и высушивался безводным $CuSO_4$. Фракционированием выделено 166 *г* (II); выход 57%; т. кип. 201,5° (9 *мм*); n_D^{20} 1,4918; d_4^{20} 1,0369; найдено *MR* 90,17; вычислено *MR* 90,68; найдено Si 8,70; 8,72%; вычислено для $C_{17}H_{26}O_4Si$—8,70%.

4,6-Диметил - 4,6-диэтил-4,6-дисила-5-оксанонандикарбоновая кислота (III). К нагретому до 90° раствору едкого кали (112 *г* KOH в 112 *мл* воды), помещенному в колбу с обратным холодильником, прилито 163 *г* (0,5 *мол*) (II). Смесь нагревалась 1,5 часа, после чего переносилась в фарфоровую чашку и выпаривалась почти досуха. Соль растворялась в 200 *мл* воды, добавлялось 200 *мл* концентрированной соляной кислоты, органический слой отделялся, водный слой обрабатывался эфиром и эфирная вытяжка присоединялась к органическому слою. После промывки водой и высушивания безводным $CuSO_4$ эфир отгонялся, а остаток фракционировался. Выделено 44,7 *г* (III); выход 58,4%; т. кип. 254°; n_D^{20} 1,4633; d_4^{20} 1,0626; найдено *MR* 79,46; вычислено *MR* 79,70; найдено кислотное число 367; вычислено 366; найдено Si 18,24; 18,32%; вычислено для $C_{12}H_{26}O_5Si_2$—18,31%.

Метилдифенилсилилметилмалонат (IV). К приготовленному из 23,2 *г* (1,01 *мол*) металлического натрия, 169,7 *г* (1,06 *мол*) малонового эфира и 900 *мл* абсолютного этанола натриймалоновому эфиру добавлялось 200,0 *г* (1,01 *мол*) хлорметилметилдифенилсилана [6]; т. кип. 169—170° (4 *мм*); n_D^{20} 1,5815; d_4^{20} 1,1077; найдено *MR* 74,31; вычислено *MR* 74,76. Смесь нагревалась 28 час. Дальнейшая обработка производилась, как для (II). Выделено 133,5 *г* (IV); выход 35,7%; т. кип. 236—238° (6 *мм*); n_D^{20} 1,5366; d_4^{20} 1,0921; найдено *MR* 105,88; вычислено *MR* 105,87; найдено Si 7,49; 7,39%; вычислено для $C_{21}H_{26}O_4Si$ 7,57%.

Метилдифенилсилилметилмалоновая кислота (V). К нагретому до 90° раствору едкого кали (76 *г* KOH в 76 *мл* воды), помещенному в колбу

с обратным холодильником, приливалось 129 *г* (0,35 *мол*) (IV). Смесь нагревалась 2 часа, после чего переносилась в фарфоровую чашку и выпаривалась почти досуха. Соль растворялась в 200 *мл* воды и добавлялось 178 *мл* концентрированной соляной кислоты. Дальнейшая обработка производилась, как для (III). После отгонки эфира был получен кристаллический продукт. После перекристаллизации из бензола и промывки кристаллов на фильтре гексаном было получено 82,8 *г* (V); выход 75,3%; т. пл. 136°; найдено кислотное число 359; 362; вычислено — 356; найдено Si 8,87; 8,69%; вычислено для $C_{17}H_{18}O_4Si$—8,89%.

Метилдифенилсилилпропионовая кислота (VI). 6 *г* (V) нагревалось в колбе при 140—150° до полного прекращения выделения CO_2. Содержимое колбы перекристаллизовывалось из н. октана, и кристаллы промывались на фильтре петролейным эфиром; т. пл. (VI) 59,5°; выход количественный; найдено кислотное число 211, 215; вычислено 209; найдено Si 10,62; 10,45%; вычислено для $C_{16}H_{18}O_2Si$ — 10,38%.

Сложный кремнеорганический эфир кремнеорганической кислоты (VII)*. 6 *г* (V) декарбоксилировались при 140—150° до полного прекращения выделения CO_2, после чего остаток перегонялся в вакууме. Выделено 2,5 *г* (VII); выход ~ 50%; т. кип. 236—240° (15 *мм*); n_D^{20} 1,5650; d_4^{20} 1,1282; найдено *MR* 133,56; вычислено *MR* 134,09; найдено число омыления 240, 243; вычислено 243; найдено Si 11,99; 11,94%; вычислено для $C_{26}H_{30}O_4Si_2$—12,13%.

Сложный эфир (VII) легко гидролизуется даже под влиянием влаги воздуха. В результате гидролиза водой выделено кристаллическое вещество, которое после двух перекристаллизаций из н. октана имело т. пл. 59°. Проба смешения этого вещества с (VI) депрессии не дала.

ВЫВОДЫ

1. Показана возможность синтеза кремнеорганических двуосновных кислот, содержащих силоксановую связь гидролитическим расщеплением связи $Si—C_{арил}$. Этим путем синтезирована 4,6-диметил-4,6-диэтил-4,6-дисила-5-оксанонандикарбоновая кислота.

2. Наличие в малонате двух фенильных радикалов, связанных с атомом кремния, сильно повышает устойчивость этого соединения к гидролитическому распаду.

3. При температурах 200° метилдифенилсилилпропионовая кислота претерпевает конденсацию с выделением бензола и образованием сложного кремнеорганического эфира кремнеорганической кислоты.

Институт химии силикатов
Академии наук СССР

Поступило
10.XII.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. L. H. Sommer, N. S. Marans, G. M. Goldberg, J. Rockett, R. Pioch. J. Am. Chem. Soc. 73, 882 (1951).
2. L. H. Sommer, W. P. Baric, J. Gould, J. Am. Chem. Soc. 75, 3765 (1953).
3. Б. Н. Долгов, Э. В. Кухарская и Д. Н. Андреев, Изв. АН СССР, ОХН 1957, 968
4. H. Gilman, F. Marshall, J. Am. Chem. Soc. 71, 2066 (1949); R. Benkeser, H. Krysiak, J. Am. Chem. Soc. 75, 2528 (1953); А. Д. Петров, Т. И. Чернышева и Е. А. Чернышев, ЖОХ 26, 138 (1956).
5. J. Speier, Ам. пат. 2527591; C. A. 45, 2498 (1951).
6. J. Speier, Ам. пат. 2527590; C. A. 45, 2968 (1951).

* Этому сложному эфиру можно дать название — 7-метил-2,2,7-трифенил-5-оксо-6-окса-2,7-дисиладеканкарбоновая кислота.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 6

Б. А. АРБУЗОВ, Н. И. РИЗПОЛОЖЕНСКИЙ и М. А. ЗВЕРЕВА

ЭФИРЫ ЭТИЛФОСФИНИСТОЙ КИСЛОТЫ И ИХ НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

СООБЩЕНИЕ 8. СМЕШАННЫЕ АНГИДРИДЫ ДИАЛКИЛФОСФОРИСТОЙ, ЭТИЛФОСФИНИСТОЙ И ДИЭТИЛФОСФИНИСТОЙ КИСЛОТ

В 1951 г. Косолапов и Уотсон [1] впервые получили действием хлорангидрида диалкилфосфиновой кислоты на эфиры диалкилфосфиновой кислоты ангидриды ди-н.пропил и ди-н.бутилфосфиновых кислот:

$$R_2P(O)Cl + ROP(O)R \rightarrow R_2\underset{\underset{O}{\|}}{P} - O - \underset{\underset{O}{\|}}{P}R_2 + RCl,$$

где

$$R = C_3H_7-;\ C_4H_9-.$$

Позднее те же авторы [2] получили ангидриды диметил- и диэтилфосфиновых кислот. Получить несимметричные ангидриды диалкилфосфиновых кислот Косолапову не удалось [2,3]. Ангидриды фосфинистых кислот, содержащих трехвалентный фосфор, в литературе не описаны.

В настоящем сообщении описывается получение смешанных ангидридов диэтилфосфинистой кислоты и диалкилфосфористых кислот, этилфосфинистой кислоты и диалкилфосфористых кислот и изучение некоторых их свойств. Действием натриевой соли диалкилфосфористых кислот на диэтилхлорфосфин нами были получены смешанные ангидриды диэтилфосфинистой и диалкилфосфористой кислот по схеме:

$$(C_2H_5)_2PCl + NaOP(OR)_2 \rightarrow (C_2H_5)_2P - O - P(OR)_2 + NaCl,$$

где R — этил, пропил, изопропил.

Метиловый эфир получить не удалось, так как при перегонке происходило разложение. Полученные соединения — жидкости с неприятным запахом, чрезвычайно легко окисляющиеся на воздухе. Смоченная этими веществами вата на воздухе моментально начинает тлеть. Константы полученных соединений представлены в табл. 1.

Таблица 1

№ по пор.	$(C_2H_5)_2P-O-P(OR)_2$	Т. кип. в °С (р в *мм* рт.ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}	*MR* найдено	*MR* вычислено *	Выход в %
1	$(C_2H_5)_2P-O-P(OC_2H_5)_2$	90—92 (1)	1,4713	1,0407	61,13	61,75	60,5
2	$(C_2H_5)_2P-O-P(OC_3H_7\text{-}n)_2$	110—112 (2)	1,4702	1,0084	70,29	70,99	76,0
3	$(C_2H_5)_2P-O-P(OC_3H_7\text{-}i)_2$	90—91 (2)	1,4661	1,0006	70,32	70,99	71,0

* Значения AR для фосфора: с фосфиновой группировкой AR 8,44; для фосфора с эфирной группировкой AR 7,04.

Значения молекулярных рефракций, найденные для полученных ангидридов, меньше вычисленных для указанной структуры на постоянную величину 0,7.

Изучение химических свойств этого нового типа фосфорорганических соединений показало ряд интересных особенностей. Как производные трехвалентного фосфора полученные соединения энергично присоединяют серу, но, как показали анализы, присоединяется лишь один атом серы. Присоединение серы может идти как к одному, так и к другому атому фосфора. Следует все же считать присоединение серы к фосфору, содержащему два этильных радикала, более вероятным, так как по характеру он ближе к фосфинам, нежели второй атом фосфора:

$$(C_2H_5)_2P-O-P(OC_2H_5)_2 + S \rightarrow (C_2H_5)_2\underset{\underset{S}{\Vert}}{P}-O-P(OC_2H_5)_2.$$

Косвенным подтверждением правильности предлагаемого строения полученного продукта, как смешанного ангидрида диэтилфосфористой кислоты и диэтилфосфиновой кислоты, является получение триэтилфосфита при алкоголизе смешанного ангидрида этиловым спиртом, что доказывает отсутствие серы при фосфоре, содержащем этоксильные группы. Второго продукта алкоголиза диэтилтиофосфиновой кислоты выделить не удалось.

С целью подтверждения предполагаемого строения для продукта присоединения серы нами был проведен встречный синтез:

$$(C_2H_5)_2\underset{\underset{S}{\Vert}}{P}Cl + NaOP(OC_2H_5)_2 \rightarrow (C_2H_5)_2\underset{\underset{S}{\Vert}}{P}-O-P(OC_2H_5)_2 + NaCl.$$

Оба вещества имели близкие константы, что можно видеть из сопоставления данных табл. 2.

Параллельно был проведен синтез изомерного продукта действием диэтилхлорфосфина на натриевую соль диэтилтиофосфорной кислоты

$$(C_2H_5)_2PCl + NaO\underset{\underset{S}{\Vert}}{P}(OC_2H_5)_2 \rightarrow (C_2H_5)_2P-O-\underset{\underset{S}{\Vert}}{P}(OC_2H_5)_2 + NaCl.$$

Константы полученного продукта (№ 3, табл. 2) значительно отличаются от вещества, константы которого приведены ниже (№ 1, 2, табл. 2).

Таблица 2

№ по пор.	Способ получения	Т. кип. в °С (*p* в *мм* рт.ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}	*MR* найдено	*MR* вычислено
	$(C_2H_5)_2\underset{\underset{S}{\Vert}}{P}-O-P(OC_2H_5)_2$					
1	Ангидрид, полученный присоединением серы	116—118(0,5)	1,5030	1,1182	68,32	67,79
2	Ангидрид, полученный из диэтилтиофосфинхлорида	115—117(0,5)	1,5045	1,1190	68,33	67,79
	$(C_2H_5)_2P-O-\underset{\underset{S}{\Vert}}{P}(OC_2H_5)_2$					
3	Ангидрид, полученный из диэтилхлорфосфина и Na-соли диэтилтиофосфорной кислоты	111—113(0,5)	1,4870	1,1294	65,84	66,39

Неожиданные результаты были получены при действии галоидных алкилов на смешанные ангидриды диэтилфосфинистой и диалкилфосфористой кислот. Если принять наличие в молекуле ангидрида двух трехвалентных атомов фосфора, то можно было ожидать присоединения галоидных алкилов к обоим атомам фосфора и возможности перегруппировки А. Е. Арбузова при фосфоре, содержащем алкоксильные группы. При действии на смешанный ангидрид диэтилфосфинистой кислоты и диэтилфосфористой кислоты бромистого этила (2 *мол*) был получен кристаллический продукт, который оказался бромистым тетраэтилфосфонием.

Более подробно реакция образования солей фосфония при действии галоидных алкилов на смешанные ангидриды была изучена нами на примере смешанного ангидрида диэтилфосфинистой и этилового эфира этилфосфинистой кислот. Последний был получен действием диэтилхлорфосфина на натриевую соль кислого этилового эфира этилфосфинистой кислоты

$$(C_2H_5)_2PCl + NaOP\begin{matrix} \diagup OC_2H_5 \\ \diagdown C_2H_5 \end{matrix} \rightarrow NaCl + (C_2H_5)_2P-O-P\begin{matrix} \diagup OC_2H_5 \\ \diagdown C_2H_5 \end{matrix}.$$

Полученный смешанный ангидрид представляет собой бесцветную жидкость с неприятным запахом, самовозгорающуюся на воздухе. Константы эфира следующие: т. кип. 91—93° (1,5 *мм*); d_4^{20} 1,0042; n_D^{20} 1,4868; вычислено *MR* 60,81; найдено *MR* 60,15.

При действии серы эфир присоединяет лишь один атом серы, образуя продукт с т. кип. 127—130° (1,5 *мм*). Действие галоидных алкилов на смешанный ангидрид протекает аналогично реакции, описанной выше для смешанного ангидрида диэтилфосфинистой и диэтилфосфористой кислот. При действии бромистого этила на смешанный ангидрид диэтилфосфинистой и моноэтилового эфира этилфосфинистой кислот был выделен бромистый тетраэтилфосфоний.

Для выяснения вопроса, откуда берутся два этильных радикала при образовании бромистого тетраэтилфосфония — из бромистого этила или за счет перехода этильного радикала этокси-группы, были поставлены опыты действия на смешанный ангидрид бромистого бутила и бромистого бензила. В первом случае был получен бромистый диэтилдибутилфосфоний, во втором — бромистый диэтилдибензилфосфоний. Таким образом было доказано, что два алкильных радикала в получающихся солях фосфония образуются за счет взятых в реакцию галоидных алкилов.

Необычное образование солей тетраалкилфосфония при действии галоидных алкилов на смешанные ангидриды нам кажется можно объяснить следующей схемой:

$$(C_2H_5)_2\ddot{P}-O-\ddot{P}(OC_2H_5)_2 + RBr \longrightarrow \left[(C_2H_5)_2\overset{+}{P}(R)-O-\ddot{P}(OC_2H_5)_2\right]\bar{Br} \longrightarrow (C_2H_5)_2PR + O{=}P(Br)(OC_2H_5)_2$$

$$(C_2H_5)_2P-R + RBr \longrightarrow \left[(C_2H_5)_2\overset{+}{P}\begin{matrix} \diagup R \\ \diagdown R \end{matrix}\right]\bar{Br}$$

$$(C_2H_5)_2\ddot{P}-O-\ddot{P}\begin{matrix} \diagup OC_2H_5 \\ \diagdown C_2H_5 \end{matrix} + RBr \longrightarrow \left[(C_2H_5)_2\overset{+}{P}-O-\ddot{P}\begin{matrix} \diagup OC_2H_5 \\ \diagdown C_2H_5 \end{matrix}\right]\bar{Br} \longrightarrow$$

$$(C_2H_5)_2PR + O{=}P(Br)\begin{matrix} \diagup OC_2H_5 \\ \diagdown C_2H_5 \end{matrix} + RBr \longrightarrow \left[(C_2H_5)_2\overset{+}{P}\begin{matrix} \diagup R \\ \diagdown R \end{matrix}\right]Br$$

Галоидный алкил сначала присоединяется к трехвалентному фосфору, более приближающемуся по характеру к атому фосфора в фосфинах, нежели

второй трехвалентный фосфор. За счет перетягивания электронов по направлению, указанному стрелками, происходит разрыв Р—О-связи и образуется третичный фосфин, который с галоидным алкилом дает соль четырехзамещенного фосфония.

Вторым продуктом реакции должен быть бромангидрид, в первом случае диэтилфосфорной кислоты, а во втором случае моноэтилового эфира этилфосфиновой кислоты. Выделить бромангидриды не удалось, очевидно, вследствие их непрочности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез смешанных ангидридов диалкилфосфористой и диэтилфосфинистой кислот

Попытка синтеза смешанного ангидрида диметилфосфористой и диэтилфосфинистой кислот. В четырехгорлую колбу с обратным холодильником, капельной воронкой, мешалкой и трубкой для ввода CO_2 было помещено 14,5 *г* диметилфосфористой кислоты, 15 *г* (избыток 1,8 *г*) триэтиламина и 150 *мл* абсолютного эфира. При наружном охлаждении колбы (снег с солью) и слабом токе CO_2 через капельную воронку прилито 16,3 *г* диэтилхлорфосфина. После того как было прилито все рассчитанное количество диэтилхлорфосфина, перемешивание продуктов реакции при комнатной температуре продолжалось еще 2 часа. Хлоргидрат триэтиламина отфильтровывался на вакуум-фильтре в токе двуокиси углерода.

Вес осадка хлоргидрата триэтиламина 17 *г* (94% от теорет.). Эфир отгонялся, остаток после отгонки эфира — слабо-желтая, подвижная жидкость с неприятным запахом фосфинов, перегонялся в вакууме из колбы Арбузова. Во время перегонки при температуре в бане 130° отогналось $\approx$ 1 *г* вещества с растянутой температурой кипения от 35 до 60° (10 *мм*); перегоняемое вещество разложилось с выделением оранжевого осадка.

Синтез смешанного ангидрида диэтилфосфористой и диэтилфосфинистой кислот. В приборе, только что описанном, была получена натриевая соль диэтилфосфористой кислоты из 15,8 *г* диэтилфосфита, 3,6 *г* натрия (избыток 1 *г*) в среде эфира (150 *мл*). Избыток натрия удалялся. К раствору натриевой соли диэтилфосфита было прилито при перемешивании 14,3 *г* диэтилхлорфосфина. Реакция велась без охлаждения при слабом рефлюксе эфира и последующем 2-часовом нагревании на водяной бане. Хлористый натрий отфильтровывался на вакуум-фильтре в токе двуокиси углерода.

Остаток после удаления эфира (в вакууме)—светло-желтая, подвижная жидкость с неприятным запахом; разогнан в вакууме из колбы Арбузова. Выделено 15,6 *г* смешанного ангидрида с т. кип. 90—92° (1 *мм*); n_D^{20} 1,4713 d_4^{20} 1,0407; найдено MR 61,13; вычислено для $C_8H_{20}P_2O_3$ MR 61,75; найдено %: Р 27,42; 27,25; вычислено % : Р 27,44. Смешанный ангидрид — бесцветная жидкость с неприятным запахом, легко окисляется кислородом воздуха. Вата, смоченная ангидридом, на воздухе начинает дымить и тлеть.

Синтез смешанного ангидрида дипропилфосфористой и диэтилфосфинистой кислот. Синтез во всем аналогичен только что описанному. В реакцию было взято 19,6 *г* диэтилфосфита, 4,3 *г* натрия (взято с избытком) 150 *мл* эфира и 16,3 *г* диэтилхлорфосфина. Хлористый натрий отфильтровывался центрифугированием. Остаток после удаления эфира (в вакууме) 27,0 *г* фракционировался в вакууме. Выделено 19,5 *г* (76%) смешанного ангидрида с т. кип. 110—112° (2 *мм*); d_4^{20} 1,0084; n_D^{20} 1,4702; вычислено для $C_{10}H_{24}P_2O_3$ MR 70,99; найдено MR 70,29; найдено %: Р 24,32; 24,25; вычислено % : Р 24,4. Смешанный ангидрид — бесцветная с неприятным запахом жидкость, легко окисляется.

Синтез смешанного ангидрида диизопропилфосфористой и диэтилфосфинистой кислот. Натриевая соль диизопропилфосфита была получена

из 14,4 *г* диизопропилфосфита, 3,8 *г* натрия (брался с избытком) в 150 *мл* эфира. К натриевой соли диизопропилфосфита было прилито 10,4 *г* диэтилхлорфосфина. Хлористый натрий отфильтровывался центрифугированием. Остаток после удаления эфира (в вакууме) 17,5 *г* — желтоватая подвижная жидкость фракционировалась в вакууме. Выделено 11,6 *г* (71%) смешанного ангидрида с т. кип. 90—91° (2 *мм*); d_4^{20} 1,0006; n_D^{20} 1,4661; найдено *MR* 70,32; вычислено для $C_{10}H_{24}P_2O_3$ *MR* 70,99; найдено % : P 24,56; 24,38; вычислено %: P 24,4.

Смешанный ангидрид подобно предыдущим — бесцветная жидкость с неприятным запахом фосфинов, легко окисляется.

Действие серы на смешанный ангидрид диэтилфосфористой и диэтилфосфинистой кислот. В трехгорлую колбу, емкостью 25 *мл*, с термометром, обратным холодильником и трубкой для ввода двуокиси углерода было помещено 9,7 *г* (0,0428 *мол*) смешанного ангидрида, а затем добавлено 1,4 *г* (0,0428 *мол*) порошкообразной серы, при этом температура в колбе поднялась до 85°, но не вся взятая в реакцию сера присоединилась. Вся сера присоединилась при нагревании до 150°. После этого было добавлено 1,4 *г* серы (0,0428 *мол*), но, несмотря на 2-часовое нагревание при 150—160°, вторую порцию серы присоединить не удалось. Не вошедшая в реакцию сера была отфильтрована. Фракционированной перегонкой в вакууме выделен смешанный ангидрид диэтилфосфористой и диэтилтиофосфиновой кислот 4,8 *г* (43,5%) с т. кип. 116—118° (0,5 *мм*); d_4^{20} 1,1182; n_D^{20} 1,5030; найдено *MR* 68,32; вычислено для $C_8H_{20}P_2O_3S$ *MR* 68,79; найдено %: P 23,78; 23,84; S 12,65; 12,72; вычислено %: P 24,03; S 12,4.

Синтез смешанного ангидрида диэтилфосфористой и диэтилтиофосфиновой кислот. В трехгорлой колбе была получена натриевая соль диэтилфосфористой кислоты из 14,3 *г* диэтилфосфита и 3,5 *г* натрия (брался с избытком) в 200 *мл* бензина (т. кип. 40—80°). К раствору соли было добавлено 16,2 *г* диэтилхлортиофосфина. Реакция велась без охлаждения и последующем 2-часовом нагревании при рефлюксе бензина. Хлористый натрий отделен центрифугой. Бензин отгонялся в вакууме. Фракционированной перегонкой был получен смешанный ангидрид диэтилфосфористой и диэтилтиофосфиновой кислот с т. кип. 115—117° (0,5 *мм*); 13,2 *г* (55,7%); d_4^{20} 1,1190; n_D^{20} 1,5045; найдено *MR* 68,33; вычислено для $C_8H_{20}P_2O_3S$ *MR* 67,79; найдено %: P 23,68; 23,75; S 12,84; 12,73; вычислено %: P 24 03; S 12,4.

Синтез смешанного ангидрида диэтилфосфинистой и диэтилтиофосфорной кислот. В трехгорлой колбе была получена натриевая соль диэтилфосфористой кислоты из 20,7 *г* диэтилфосфита и 4,5 *г* натрия (брался с избытком) в 200 *мл* бензина (с. т. кип. 40—80°). Присоединением 4,7 *г* порошкообразной серы получена натриевая соль диэтилтиофосфорной кислоты. К раствору соли было прилито 18,7 *г* диэтилхлорфосфина. Реакция велась без охлаждения с последующим 2-часовым нагреванием при рефлюксе бензина. Хлористый натрий отфильтровывался центрифугой. Остаток после отгонки бензина (в вакууме) фракционировался. Выделен смешанный ангидрид с т. кип. 111—113° (0,5 *мм*); 6 *г*; d_4^{20} 1,1294; n_D^{20} 1,4870; найдено *MR* 65,84; вычислено для $C_8H_{20}P_2O_3S$ *MR* 66,39; найдено %: P 23,85; 23,71; S 12,82; 12,76; вычислено %: P 24,03; S 12,4.

Алкоголиз смешанного ангидрида диэтилтиофосфинистой и диэтилфосфористой кислот. В колбу с обратным холодильником было помещено 40 *мл* абсолютного этилового спирта, 0,1 *г* натрия и 10 *г* смешанного ангидрида (полученного присоединением серы к смешанному ангидриду диэтилфосфинистой и диэтилфосфористой кислот). Колба нагревалась 6 час. при рефлюксе спирта. Спирт отгонялся, а остаток фракционировался в вакууме. Фракция I по анализам и константам оказалась триэтилфосфитом с т. кип. 50—52° (14 *мм*); d_4^{20} 0,9680; n_D^{20} 1,4128; найдено %: P 19,38; 18,44; вычислено для $C_6H_{15}PO$ %: 18,67. Фракция II имела очень растянутую

т. кип. 52—125. Выделить индивидуальное химически чистое вещество не удалось.

Действие бромистого этила на смешанный ангидрид диэтилфосфористой и диэтилфосфинистой кислот. В стеклянную трубку было запаяно 9,5 *г* смешанного ангидрида и 9,3 *г* бромистого этила. Трубка нагревалась в масле. При температуре масла 100° начали образовываться кристаллы и вскоре они заполнили почти весь объем, ранее занимаемый жидкостью. На дне трубки появилось большое количество продуктов разложения («желтого фосфора»). Нагревание трубки продолжалось 2 часа при 100—110° (в масле). При вскрытии трубки давления не было, кристаллы после перекристаллизации плавились при 317—319° (с разложением). Найдено %: P 13,85; 13,74; Br 34,98; 35,12; вычислено для $C_8H_{20}PBr$ %: P 13,65; Br 35,30

Как подтверждают анализы и температура плавления, получен бромистый тетраэтилфосфоний.

Синтез смешанного ангидрида диэтилфосфинистой и этоксиэтилфосфинистой кислот

В четырехгорлой колбе с обратным холодильником, капельной воронкой, мешалкой и трубкой для ввода CO_2 была получена натриевая соль этилового эфира этилфосфинистой кислоты из 3,3 *г* натрия (с избытком), 15,0 *г* этилового эфира этилфосфинистой кислоты в 150 *мл* эфира. При перемешивании и охлаждении (снег с солью) было прилито 15,3 *г* диэтилхлорфосфина. Затем колба нагревалась при рефлюксе эфира 2 часа. Хлористый натрий был отделен на вакуум-фильтре. После удаления эфира (в вакууме) продукт фракционировался. Выделено 15,7 *г* (61,5%) смешанного ангидрида с т. кип. 91—93° (1,5 *мм*); d_4^{20} 1,0042; n_D^{20} 1,4868; найдено *MR* 60,15, вычислено для $C_8H_{20}P_2O_2$ *MR* 60,81; найдено %: P 29,46; 29,38; вычислено %: P 29,55.

Смешанный ангидрид — бесцветная жидкость с очень неприятным запахом фосфинов; на воздухе воспламеняется, поэтому все операции по получению его велись в атмосфере CO_2.

Действие бромистого этила на смешанный ангидрид диэтилфосфинистой и этоксиэтилфосфинистой кислот. В трехгорлую колбу с обратным холодильником, термометром и трубкой для ввода CO_2 было помещено 3,4 *г* смешанного ангидрида и 1,8 *г* бромистого этила. Без нагревания реакция не шла. При нагревании, когда температура в колбе достигла 80°, началась очень бурная реакция. Нагревание было прекращено, но температура в колбе быстро возрастала, достигнув 195°. По охлаждении колбы содержимое закристаллизовалось. После перекристаллизации из смеси изопропилового спирта с метилэтилкетоном получены иглообразные кристаллы с т. пл. 317—319° (с разложением). Найдено %: P 13,45; 13,53; Br 34,92; 34,83; C 42,08; H 8,68; вычислено для $C_8H_{20}PBr$ %: P 13,65; Br 35,3; C 42,3; H 8,8. Как подтверждают анализы и температура плавления, получен бромистый тетраэтилфосфоний.

Действие бромистого бутила на смешанный ангидрид диэтилфосфинистой и этоксиэтилфосфинистой кислот. Реакция проводилась подобно только что описанной. Было взято 2,5 *г* смешанного ангидрида, 3,5 *г* бромистого бутила, без нагревания реакция не шла. При нагревании до 100° началась реакция. Нагревание прекращалось. Температура в колбе быстро возрастала, достигнув к концу реакции 165°. По охлаждении содержимое колбы закристаллизовалось. Перекристаллизацией из смеси метилэтилкетона с изопропиловым спиртом получены иглообразные кристаллы с т. пл. 146—148°. Найдено %: P 11,15; 11,22; Br 27,92; 28,17; C 50,61; H 9,75; вычислено для $C_{12}H_{28}PBr$ %: P 10,98; Br 28,28; C 50,89; H 9,93.

Как подтверждают анализы, в этом случае получен бромистый диэтилдибутилфосфоний.

Действие бромистого бензила на смешанный ангидрид диэтилфосфинистой и этоксиэтилфосфинистой кислот. В реакцию взято 2,0 *г* смешанного ангидрида и 3,3 *г* бромистого бензила. Бромистый бензил приливался порциями. После прибавления первой порции ($\approx 1/3$ взятого в реакцию) температура в колбе возросла от 20 до 125°; после охлаждения до 80° была прилита 2-я порция бромистого бензила, при этом температура в колбе поднялась до 150°. Колба нагревалась на масляной бане при 160—165°. 2 часа. После охлаждения получена желтоватая стеклообразная масса, которая через 2 недели закристаллизовалась. После перекристаллизации из метилэтилкетона получены игольчатые кристаллы с т. пл. 234—238° (с разложением). Найдено %: P 8,95; 8,78; Br 22,55; 22,71; вычислено для $C_{18}H_{24}PBr$ %: P 8,83; Br 22,8. Получен бромистый диэтилдибензилфосфоний.

ВЫВОДЫ

1. Получены смешанные ангидриды типа: $(Et)_2P-O-P(OR)_2$

$$(R = C_2H_5;\ C_3H_7\text{-}n;\ C_3H_7\text{-}i)_4\ (C_2H_5)_2P-O-P\begin{matrix} OC_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}$$

2. При действии галоидных алкилов на смешанные ангидриды указанных типов происходит образование тетраалкилгалоидфосфония.

3. При действии серы смешанные ангидриды присоединяют только один атом серы, причем сера присоединяется к фосфору, содержащему два этильных радикала.

Химический институт
им. А. Е. Арбузова
Казанского филиал АН СССР

Поступило
21. XII. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. G. M. Kosolapoff, R. M. Watson, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 4101 (1951).
2. G. M. Kosolapoff, R. M. Watson, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 5466 (1951).
3. G. M. Kosolapoff, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 5520 (1952).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 6

М. А. ПОПОВ и Н. И. ШУЙКИН

КАТАЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ НИТРИЛОВ

СООБЩЕНИЕ 1. ЦИАНИРОВАНИЕ БУТАНОЛА-1 АММИАКОМ В ПРИСУТСТВИИ НИКЕЛЬ-ГЛИНОЗЕМНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

По каталитическому синтезу алифатических нитрилов в литературе имеется несколько работ. Например Мэйль и Годон [1] превращали изоамиламин и другие амины в соответствующие нитрилы при 320—330° в приступствии никеля. При применении меди для той же цели происходило лишь частичное превращение изоамиламина в нитрил. Броун и Рейд [2] при изучении аминирования спиртов аммиаком обнаружили, что наибольшие выходы нитрилов получаются в присутствии окиси тория на асбесте. В опытах с этим катализатором из бутанола-1 и аммиака при 380—410° было получено всего от 11 до 22,3% нитрила н. масляной кислоты. По американскому методу [3] алифатические нитрилы могут быть получены пропусканием смеси спирта и аммиака над серебряным или медным катализатором при 300—400°. Тетер в одном из своих патентов [4] предлагает для получения пропионитрила подвергать давлению смесь 1 *мол* пропена с 3—7 *мол* аммиака при повышенной температуре в присутствии катализатора, содержащего никель или кобальт на носителе.

Нитрилы стеариновой и пальмитиновой кислот можно получать [5] нагреванием этих кислот в токе аммиака при 340—345°, при этом выход их достигает 82% при 7 час. нагревания и 90% после 10 час. нагревания. Лауриновая кислота превращается по этому способу в соответствующий нитрил при добавлении хлористого цинка или фосфорной кислоты. Олеиновая и эруковая кислоты при 280—300° также превращаются на 75—80% в соответствующие нитрилы. При исследовании каталитического аминирования бутиловых спиртов одним из нас [6] было обнаружено, что первичный изобутиловый спирт с аммиаком при 350° в присутствии платинированного угля дал до 24,4% нитрила изомасляной кислоты, а бутанол-1 в контакте с платинированным силикагелем при 450° частично превратился в нитрил н. масляной кислоты с выходом 28% от теорет. Упомянем еще две работы Платэ и Вольпина [7] о взаимодействии олефинов с аммиаком в присутствии алюмомолибденового катализатора при 484°. Независимо от природы исходного олефина они обнаружили в катализате ацетонитрил в количествах от 16,7 до 41,6 мол.% в расчете на пропущенный олефин. Авторы приходят к выводу, что ацетонитрил получается за счет дегидрогенизации и последующего распада промежуточно образующегося изопропиламина.

Приведенные примеры показывают, что для каталитического синтеза нитрилов применялись в качестве исходных веществ амины, спирты, кислоты, олефины и аммиак. Катализаторами служили восстановленные никель, кобальт, медь, серебро, платина, окиси тория или молибдена на носителях, а также водоотнимающие вещества, как, например, хлористый цинк или фосфорная кислота. По нашему мнению, олефины и спирты являются наиболее доступными веществами для превращения их в нитрилы под действием аммиака. Учитывая важное практическое значение нитри-

лов, мы поставили целью настоящей работы изыскать эффективные катализаторы для их синтеза из спирта или олефина и аммиака. В качестве исходных веществ для исследования были взяты бутанол-1 и гексен-1.

Принимая во внимание литературные данные для опытов цианирования, мы брали катализаторы, содержащие никель, кобальт, окись молибдена, хлористый цинк, хлористую медь, фосфаты кобальта и цинка, отложенные на пемзе, активном угле, окиси магния или на активной окиси алюминия. Однако многочисленные опыты цианирования гексена-1 в присутствии целого ряда катализаторов при различных температурах показали, что выходы соответствующего нитрила крайне низки и колеблются в пределах 2,3—6,7% от теорет. Так, например, при пропускании гексена-1 и аммиака, взятых в молярном отношении 1 : 3, над кобальт-никелевым (на угле) катализатором при 300° с объемной скоростью 0,2 час$^{-1}$ был получен нитрил капроновой кислоты с т. кип. 162° (748 *мм*) и выходом 3,8%, а при 400° выход его составлял всего 6,7% от теорет.

Поэтому основное внимание мы уделили исследованию реакции цианирования спиртов и в первую очередь бутанола-1 в присутствии никель-глиноземных катализаторов. При этом нами были найдены условия получения нитрила н. масляной кислоты с выходом 81,5% от теорет. В дальнейшем мы рассчитываем распространить эту реакцию и на другие первичные спирты алифатического, алициклического и ароматического рядов:

$$Alk.CH_2OH + NH_3 \xrightarrow{Ni-Al_2O_3} Alk.CN + 2H_2 + H_2O$$

$$\text{(C}_5\text{-цикл)}-CH_2OH + NH_3 \xrightarrow{Ni-Al_2O_3} \text{(C}_5\text{-цикл)}-CN + 2H_2 + H_2O$$

$$\text{(H)}-CH_2OH + NH_3 \xrightarrow{Ni-Al_2O_3} \text{(H)}-CN + 2H_2 + H_2O$$

$$Ar.CH_2OH + NH_3 \xrightarrow{Ni-Al_2O_3} Ar.CN + 2H_2 + H_2O$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения опытов цианирования нами был взят чистый продажный бутанол-1, который кипел при 117° (754 *мм*) и имел d_4^{20} 0,8097 и n_D^{20} 1,3990. После проведения разведочных опытов с рядом катализаторов, состоявших из восстановленны никеля и кобальта, отложенных на различных носителях (активированный уголь, пемза, MoO_2, MgO, Al_2O_3), мы решили подробнее исследовать активность и устойчивость при проведении взаимодействия между аммиаком и бутанолом-1 серии никель-глиноземных катализаторов, содержащих от 30 до 1% восстановленного никеля; каждый из них в количестве 100 *мл* помещался в каталитическую трубку, находившуюся в электропечи, снабженной терморегулятором. Бутанол-1 поступал из автоматической бюретки с объемной скоростью 0,2 час$^{-1}$. Одновременно в каталитическую трубку поступал чистый аммиак в трехкратном избытке. Жидкий катализат конденсировался в приемнике, охлаждаемом льдом с солью. Газообразные продукты реакции собирались в градуированном газометре над водой, которой поглощался избыточный аммиак. Содержание нитрила в катализатах определялось путем гидролиза навески 50%-ной серной кислотой с последующей отгонкой н. масляной кислоты в 0,5 *N* раствор едкого натра и обратного титрования соляной кислотой. Кроме того, нитрил н. масляной кислоты выделялся в чистом виде в результате разгонки нитрильной части катализатов после предварительного удаления из них образовавшихся аминов и не вступившего в реакцию бутанола-1.

Условия проведения опытов и результаты цианирования бутанола-1 приведены в табл. 1.

Таблица 1

Цианирование бутанола-1 аммиаком на никель-глиноземных катализаторах

№ опыта	Катализатор	Температура °C	Продолж. опыта в мин.	Взято в реакцию		Получено сухого катализата в г	Получено газа в л (НТД)	Содержание нитрила в катализате в %
				спирта в г	аммиака в г			
1	30% $Ni-Al_2O_3$	240	30	8,0	4,4	7,0	1,9	27,5
2	То же	270	30	8,0	4,4	7,1	3,9	33,9
3	»	300	30	8,0	4,8	6,5	4,5	82,5
4	»	330	30	8,0	4,4	4,6	—	84,9
5	»	360	30	8,0	4,4	4,0	—	65,4
6	»	390	30	8,0	4,4	2,3	—	7,4
7—1	»	300	60	16,0	8,6	10,0	7,9	79,5
7—5	»	300	60	16,0	8,4	11,5	—	73,4
7—10	»	300	60	16,0	8,6	12,6	8,1	72,7
7—15	»	300	60	16,0	7,7	10,7	—	75,7
7—19	»	300	60	8,0	3,0	7,4	—	76,3
8—1	15% $Ni-Al_2O_3$	300	60	16,0	7,5	12,7	12,0	86,3
8—3	То же	300	60	16,0	8,6	12,5	—	88,7
8—5	»	300	60	16,0	8,8	12,7	—	86,8
9—1	7,5% $Ni-A_2O_3$	300	60	16,0	7,5	12,9	14,9	89,4
9—3	То же	300	60	16,0	7,5	12,8	—	89,3
9—5	»	300	60	16,0	8,6	12,8	—	88,6
10—1	3% $Ni-Al_2O_3$	300	60	16,0	8,8	13,5	12,7	87,1
10—3	То же	300	60	16,0	8,6	13,0	—	91,8
10—5	»	300	60	16,0	8,8	15,1	—	88,1
10—10	»	300	60	16,0	8,8	16,6	—	90,1
10—16	»	300	30	8,0	4,4	7,4	—	88,1
11—1	1% $Ni-Al_2O_3$	300	60	16,0	8,4	16,6	13,5	23,2
11—3	То же	300	60	6,0	8,2	16,1	—	25,0
11—5	»	300	60	16,0	8,8	16,4	—	10,4

Опыты № 1—7 выполнены с катализатором, содержавшим 30% никеля. Максимальное количество нитрила от 82,5 до 84,9% обнаружено в катализатах опытов, проведенных при 300—330°. Понижение или повышение температуры опытов приводило к значительному уменьшению содержания нитрила в катализате. Для цианирования бутанола-1 температуру 300° следует считать оптимальной. Для выявления устойчивости катализатора был поставлен опыт № 7, продолжавшийся 18,5 час. В табл. 1 приведены данные для первого, пятого, десятого, пятнадцатого и девятнадцатого часов работы. За это время было израсходовано 296 *г* спирта и получено 236,3 *г* сухого катализата, что составляет 79,8% по отношению к взятому в реакцию спирту. Содержание нитрила в катализатах в течение 18,5 час. работы катализатора упало всего на 3,2% — с 79,5 до 76,3%.

Следующий опыт № 8 продолжался 5 час. при температуре 300° с катализатором, содержавшим 15% никеля. В табл. 1 приведены сведения для первого, третьего и пятого часов работы катализатора. Всего было израсходовано 80 *г* спирта и получено 62,4 *г* сухого катализата, что составляет 78% по отношению к исходному спирту. Содержание нитрила в катализатах составляло от 86,3 до 88,7%. В таких же условиях был проведен опыт № 9 с катализатором, содержавшим 7,5% никеля. При этом из 80 *г* спирта было получено 64 *г* катализата (80%), в котором содержалось от 88,6 до 89,4% нитрила. Затем был поставлен опыт № 10 при 300° с катализатором, содержавшим 3% никеля, продолжавшийся 15,5 час. В табл. 1 приведены данные для первого, третьего, пятого, десятого и шестнадцатого часов работы катализатора. За это время было израсходовано 248 *г* бутанола и получено 223,2 *г* сухого катализата, что составляет 90,2% от взятого в реакцию бутанола-1. Содержание нитрила в катализатах в разное время составляло от 87,1 до 91,8%. Наконец, последний опыт № 11 был проведен с катализатором, содержавшим только 1% никеля. В течение 5 час. было

израсходовано 80 *г* спирта и получено 78,5 *г* сухого катализата, что составляет 98,1% по отношению к исходному бутанолу. В катализате, полученном по прошествии первого часа опыта, было найдено 23,3% нитрила, после второго часа — 25,0% и после пятого — 10,4%.

Количество газообразных продуктов реакции при температуре 300° составляло от 8 до 15 *л*; состояли они в основном из водорода (73—95%) с примесью небольшого количества бутена-1 (3—6%), из которого был получен дибромид с т. кип. 166° (755 *мм*). Из катализатов цианирования бутанола-1 производилось удаление аминов и непрореагировавшего спирта. Амины выделялись путем извлечения разбавленной соляной кислотой, последующей обработкой едким натром и разгонкой. Отделение непрореагировавшего бутанола-1 от нитрила н. масляной кислоты производилось обработкой освобожденного от аминов сухого катализата концентрированной серной кислотой при тщательном охлаждении. После этого бутилсерная кислота извлекалась водой — также при охлаждении. Бутанол-1 выделялся обработкой раствора бутилсерной кислоты щелочью с последующим нагреванием, а затем просушивался поташом и дважды перегонялся из колбы с дефлегматором. Оставшийся нитрил после просушивания подвергался разгонке. Часть его гидролизовалась в н. масляную кислоту (т. кип. 162° при 756 *мм*), из которой приготовлялся анилид, который плавился при 96°.

Из 64,0 *г* катализата опыта № 7 было получено 2,2 *г* смеси аминов и 5,2 *г* н. бутилового спирта, т. кип. 117° (755 *мм*), d_4^{20} 0,8098; n_D^{20} 1,3992. Разгонка нитрильной части катализата при 745 *мм* дала:

Фр. I, т. кип. 90—114°; 1,2 *г*
Фр. II, т. кип. 114—116°; 51,5 *г*; d_4^{20} 0,7943; n_D^{20} 1,3825
Остаток . . . . 0,5 *г*

По литературным данным, бутанол-1 имеет т. кип. 117,2° (760 *мм*) [8], d_4^{20} 0,8099 и n_D^{20} 1,3991 [9]. Для нитрила н. масляной кислоты установлено: т. кип. 115,4—115,6 (739 *мм*) [10]; d_4^{20} 0,7936 [11] и n_D^{24} 1,3816 [11]; анилид н.масляной кислоты имеет т. пл. 96°.

Следовательно, выделенный спирт соответствует неизмененному бутанолу-1, а полученный нитрил представляет собой нитрил н. масляной кислоты; выход его в опыте № 7 составил 73,8% от теорет., считая на вошедший в реакцию спирт.

Из 35,5 *г* катализата опыта № 8 было выделено: 0,4 *г* смеси аминов и 2,0 *г* н. бутилового спирта; т. кип. 117° (748 *мм*); d_4^{20} 0,8098 и n_D^{20} 1,3990.

Разгонка нитрильной части катализата при 748 *мм* дала:

Фр. I, т. кип. 90—114°; 1,9 *г*
Фр. II, т. кип. 114—116°; 28,1 *г*; d_4^{20} 0,7941; n_D^{20} 1,3823;
анилид кислоты имеет т. пл. 96°
Остаток . . . . 0,6 *г*

Выход нитрила н. масляной кислоты на вошедший в реакцию спирт составил 69,2% от теорет.

Из 43,0 *г* катализата опыта № 9 было получено 0,4 *г* смеси аминов и 5,0 *г* н. бутилового спирта; т. кип. 117° (752 *мм*); d_4^{20} 0,8098; n_D^{20} 1,3989.

При разгонке нитрильной части катализата при 752 *мм* были выделены:

Фр. I, т. кип. 95—114°; 0,5 *г*
Фр. II, т. кип. 114—116°; 32,6 *г*; d_4^{20} 0,7945; n_D^{20} 1,3824
Остаток . . . . 1,5 *г*

Выход нитрила на вошедший в реакцию спирт составил 71,7% от теорет.

Из 180,0 *г* катализата опыта № 10 было выделено 2,0 *г* смеси аминов и 13,5 *г* спирта с т. кип. 117° (756 *мм*); d_4^{20} 0,8097 и n_D^{20} 1,3991.

При разгонке нитрильной части катализата при 756 *мм* были изолированы:

Фр. I, т. кип. 103—114°; 2,1 *г*

Фр. II, т. кип. 114—116°; 141,9 *г*; d_4^{20} 0,7935; n_D^{20} 1,3827;
анилид кислоты имеет т. пл. 95,5°

Остаток . . . . 13,7 *г*

Выход нитрила составил 81,5% от теорет.

Из 70 *г* катализата опыта № 11 было выделено: 24,9 *г* смеси аминов, которые выкипали в пределах 70—160° (754 *мм*), и 9,4 *г* спирта с т. кип. 116—117° (748 *мм*), d_4^{20} 0,8097 и n_D^{20} 1,3993. При разгонке нитрильной части катализата при 748 *мм* были выделены:

Фр. I, т. кип. 84—114°; 7,5 *г*

Фр. II, т. кип. 114—116°; 14,6 *г*; d_4^{20} 0,7933; n_D^{20} 1,3832

Остаток . . . . 8,0 *г*

Выход нитрила н. масляной кислоты составил 32,8% от теоретического.

Выделенные из конденсатов (опыты № 7—10) амины в количестве 5,0 *г* были соединены вместе и дважды перегнаны при 748 *мм*.

Изолированы следующие фракции:

Фр. I. т. кип. 76—78°; 3,4 *г*; d_4^{20} 0,7399

Фр. II, т. кип. 78—156°; 0,2 *г*

Фр. III. т. кип. 156—158°; 0,8 *г* d_4^{20} 0,7664

Остаток . . . . . . 0,3 *г*

Для фракции I найдено % N : 19,20; вычислено для $C_4H_{11}N$ %N: 19 15. Для фракции III найдено % N: 10, 73; вычислено для $C_9H_{19}N$ %N 10,81. Судя по данным анализа и свойствам, фракция I состоит из н. бутиламина, а фракции III — из ди-н. бутиламина.

Таким образом, цианирование бутанола-1 в присутствии катализаторов с различным содержанием восстановленного никеля на активной окиси алюминия дало очень хорошие результаты. Опыты показали, что при содержании никеля в катализаторе от 3 до 30% в получающихся катализатах находится от 72,7 до 91,8% нитрила н. масляной кислоты. Зависимость выходов нитрила от содержания никеля в катализаторе иллюстрируется данными табл. 2.

Таблица 2

Выходы нитрила н. масляной кислоты на различных образцах никелевого катализатора

Содержание никеля в катализаторе в %	Количество нитрила, выделенного из конденсата, в %
30	73,8
15	69,2
7,5	71,7
3	81,5
1	32,8

Как видно из данных табл. 2, катализатор, содержащий 3% никеля на активной окиси алюминия, является наиболее эффективным для проведения цианирования бутанола-1 аммиаком. Оптимальной температурой этой реакции является 300°. Кроме нитрила в конденсатах содержится незначительное количество первичного и вторичного бутиламинов. Эти амины сами по себе представляют ценные вещества и выделение их из катализатов не представляет особых затруднений. Количество образующихся аминов резко возрастает с уменьшением содержания никеля в катализаторе до 1%.

При цианировании бутанола-1 образуются также газообразные вещества; главной составной частью их является водород (73—95%) с примесью незначительного количества бутена-1 (3—6%). В опытах при 300° из

1 *мол* бутанола получилось от 36,5 до 68,9 *л* газа (НТД) или, в среднем, 52,7 *л*. Реакция бутанола-1 с аммиаком может быть выражена уравнением:

$$CH_3CH_2CH_2CH_2OH + NH_3 = CH_3CH_2CH_2CN + H_2O + 2H_2,$$

которое показывает, что на 1 *мол* спирта должно выделяться 44,8 *л* водорода. В качестве побочного продукта при этом образуется небольшое количество бутена-1 за счет реакции дегидратации спирта:

$$CH_3CH_2CH_2CH_2OH \rightarrow CH_3CH_2CH{=}CH_2 + H_2O.$$

Опыты показали, что качественный и количественный состав жидких и газообразных продуктов реакции соответствует приведенному уравнению. Количество побочных продуктов, а также не вступившего в реакцию спирта весьма незначительно.

ВЫВОДЫ

1. Исследована реакция цианирования бутанола-1 аммиаком в присутствии различных образцов никель-глиноземного катализатора при температурах 240—400° и атмосферном давлении.

2. Для цианирования бутанола-1 наиболее эффективным является катализатор, состоящий из 3% восстановленного никеля на активной окиси алюминия. В присутствии этого катализатора при 300° выход нитрила н. масляной кислоты составляет 81,5% от теорет.

3. В аналогичных условиях в присутствии кобальт-никелевого (на активном угле) катализатора из гексена-1 образутся лишь от 3,8 до 6,7% соответствующего нитрила.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
4.XII.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Mailhe, F. De Godon, J. Pharm. et Chim. (7), 16, 225 (1917); C. 1918, I, 819.
2. A. B. Brown, E. E. Reid, J. Phys. Chem. 28, 1067 (1924).
3. Ам. пат. 2337421 (21.X.1943); 2337422 (21. X.1943); Chem. Abstr. 38, 3296 (1944).
4. J. W. Teter, Ам. пат. 2397705 (2.IV.1946); Chem. Abstr. 40, 3462 (1946).
5. G. Reutenauer, Ch. Paquot, C. r. 223, 578 (1946); 224, 478 (1947).
6. М. А. Попов, ЖОХ 18, 1109 (1948).
7. А. Ф. Платэ и М. Е. Вольпин, ДАН 89, 317, 491 (1953).
8. В. Лугинин, Ann. Chim. Phys. (7), 13, 330 (1898).
9. J. W. Brühl, Ann. 203, I (1880).
10. Ph. A. Guye, Ed. Mallet, Arch. Sc. phys. nat., Geneva, (4), 13, 274 (1901); C. 1902, 1, 1315.
11. W. E. St. Turner, E. W. Merry, J. Chem. Soc. 98, 2075 (1910).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 6

Х. М. МИНАЧЕВ, Н. И. ШУЙКИН, М. А. РЯШЕНЦЕВА и Н. Ф. КОНОНОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ОКИСНО-МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ РЕФОРМИНГА БЕНЗИНОВ

СООБЩЕНИЕ 4. РЕФОРМИРОВАНИЕ ФРАКЦИИ С Т. КИП. 89,5—126° БЕНЗИНА НЕФТЕЙ ВОЛЖСКО-УРАЛЬСКОЙ ГРУППЫ НА ПАЛЛАДИЕВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ, ОБРАБОТАННОМ СЕРОВОДОРОДОМ

В нашем предыдущем сообщении [1] были приведены экспериментальные данные, полученные при сравнительном исследовании двух образцов палладиевого катализатора (0,5% Pd—Al_2O_3), отличающихся методом приготовления, в условиях реформирования фракции с т. кип. 89,5—126° бензина нефтей Волжско-Уральского района при 470—480°, 20 *атм* давления водорода, объемной скорости подачи (v) 1,0 час$^{-1}$ и молярном соотношении рециркулирующего водорода и бензина (H_2 : HC) 12,5 : 1. На основании анализа полученных данных было установлено, что оба образца катализатора, кроме реакции дегидрогенизации шестичленных цикланов, проводят дегидроизомеризацию пятичленных цикланов, скелетную изомеризацию алканов и почти полное обессеривание бензина. Однако оба образца катализатора, несмотря на их высокую начальную активность,особенно за первые 5 час. работы, быстро утомлялись и уже на 15-м часу работы ароматизирующая способность образца катализатора № 2, давшего лучшие результаты, чем образец № 1, понизилась на 40% против первоначальной. Такое быстрое падение активности могло быть вызвано частичным отравлением катализаторов сернистыми соединениями, содержащимися в исходном бензине в количестве 0,017% в пересчете на серу.

Поскольку вопрос об устойчивости палладиевых катализаторов, которыми возможно удастся заменить более дефицитные промышленные платиновые катализаторы реформинга бензина, приобретает особую важность, в настоящем исследовании нами была сделана попытка получения стабильного палладиевого катализатора.

Первая работа в этом направлении была недавно проведена авторами настоящего исследования [2], которыми катализатор, содержащий 0,5% Pd на Al_2O_3, был подвергнут обработке сероводородом с целью придания ему устойчивости в условиях реформирования фракции с т. кип. 98—109° прямогонных бензинов ильско-хадыжинских нефтей с низким (0,0025%) содержанием серы. Как показали дальнейшие испытания, этот катализатор обладал хорошей активностью и вполне удовлетворительной стабильностью (260 час. работы без потери активности) по сравнению с образцами катализаторов, не подвергавшихся обработке сероводородом. В настоящее время в литературе имеется достаточный материал, показывающий успешное применение таких сернистых соединений металлов, как CoS и Ni_3S_2 [3—5], на различных носителях для целей гидрообессеривания, гидрогенизации и дегидрогенизации углеводородов. Имеются также патентные указания [6] на возможность получения активного и стабиль-

ного алюмоплатинового катализатора путем обработки его сероводородом.

Хотя до сих пор и не сделано сколько-нибудь удовлетворительной попытки истолкования механизма защитного действия сероводорода, повышающего стабильность катализаторов, содержащих металлы VIII группы, все же положительное влияние такой обработки является очевидным. Возможно, что накапливаемый в настоящее время в этом направлении экспериментальный материал позволит объяснить эту несомненную зависимость и облегчить разработку устойчивых палладиевых катализаторов, пригодных для реформирования сернистых бензинов.

Задачей настоящей работы явилось исследование активности и стабильности осерненного палладиевого катализатора в условиях реформирования фракции с т. кип. 89,5—126° бензина волжско-уральских нефтей и сопоставления полученных экспериментальных данных с таковыми же, полученными в предыдущей работе [1]. Кроме того, с целью выяснения доли участия отдельных классов углеводородов при реформировании указанной фракции был проведен подробный анализ как исходной фракции, так и катализата на содержание в них индивидуальных углеводородов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гидрат окиси алюминия получался осаждением 1 *M* раствора $Al(NO_3)_3$ 12%-ным водным аммиаком. Полученный гидрогель отмывался от ионов NO_3 дистиллированной водой, отфильтровывался и сушился 8 час. при 140°. Высушенная масса обрабатывалась разбавленной фтористоводородной кислотой (из расчета 0,5% F от веса Al_2O_3) и далее прокаливалась при 500° в течение 4 час. После прокаливания масса растиралась в порошок, который затем таблетировался на специальном прессе в цилиндрики диаметром и высотой 5 *мм*. Цилиндрики пропитывались раствором H_2PdCl_4 необходимой концентрации, после чего сушились при 110—120°. Приготовленный таким образом катализатор обрабатывался H_2S при 110° в проточной системе в течение 6 час. до полного удаления влаги из катализатора.

Как исходная фракция, так и жидкий катализат анализировались на содержание ароматических углеводородов (сернокислотный метод) и серы (ламповый метод). Индивидуальный состав исходной фракции и катализатов определялся комбинированным методом [7]. Газообразные продукты катализа анализировались в аппарате ВТИ.

Фракция с т. кип. 89,5—126°, выделенная из бензина нефтей Волжско-уральской группы, имела: n_D^{20} 1,4040 и d_4^{20} 0,7187: содержание ароматических углеводородов составляло 7,0 объемн.% и серы 0,017%.

Таблица 1

Распределение углеводородов во фракции с т. кип. 89,5—126° по классам

Классы углеводородов	Число углеводородов
Алканы	19
Пятичленные цикланы	9
Шестичленные цикланы	8
Ароматические углеводороды	4

Разгонка по Энглеру, при 741,6 *мм*

Начало кип.	89,5°	90%	113,0°
10%	98,0°	95%	123,0°
50%	99,5°	Конец кип.	126,0°

Фракция расшифрована на 91,4%. Всего в ней найдено 40 углеводородов, содержание которых было определено количественно. Распределение их по классам показано в табл. 1.

Результаты анализа фракции сведены в табл. 2. Данные табл. 2 позволяют установить групповой состав исходной фракции, приведенный в табл. 3.

Сравнительный анализ данных, представленных в табл. 2 и 3, сделан нами в предыдущем сообщении [1].

Опыты реформирования фракции с т. кип. 89,5—126° проводились в установке проточного типа с рециркуляцией газов [8] при 20 *атм* давления водорода, v — 1,0 $час^{-1}$, 12,6 H_2 : НС и 470—480°. В каталитическую трубку реактора загружалось 300 *мл* катализатора. Температура катализатора при непрерывном токе водорода постепенно устанавливалась до требуемой опытом в течение 4 час. Характеристика катализата,

Таблица 2

Индивидуальные углеводороды, содержащиеся во фракции с т. кип. 89,5—126,0°

Наименование углеводородов	Содержание в %	Наименование углеводородов	Содержание в %
Алканы			
н.Пентан	0,42	2-Метилгексан	4,62
н.Гексан	3,95	3-Метилгексан	5,23
2-Метилпентан	0,65	3-Этилпентан	0,13
3-Метилпентан	1,01	н.Октан	4,33
2,2-Диметилбутан	0,52	2,4-Диметилгексан	0,75
2,3-Диметилбутан	0,11	2-Метилгептан	3,68
н.Гептан	20,59	4-Метилгептан	3,03
2,2-Диметилпентан	0,22	2,3,4-Триметилпентан	0,75
2,3-Диметилпентан	2,30	2,2-4-Триметилгексан	0,14
2,4-Диметилпентан	0,30		
		Всего	52,7
Пятичленные цикланы			
Метилциклопентан	1,18	цис-1,2-Диметилциклопентан	0,15
1,1-Диметилциклопентан	0,39	Этилциклопентан	1,19
транс-1,3-Диметилциклопентан	1,82	цис-транс-цис-1,2,3-Триметилциклопентан	1,01
цис-1,3-Диметилциклопентан	1,35		
транс-1,2-Диметилциклопентан	7,14	1,1,3-Триметилциклопентан	0,37
		Всего	14,6
Шестичленные цикланы			
Циклогексан	3,07	1,2-Диметилциклогексан	0,14
Метилциклогексан	11,34	1,3-Диметилциклогексан	1,46
Этилциклогексан	0,68	1,4-Диметилциклогексан	0,64
1,1-Диметилциклогексан	0,07	1,1,3-Триметилциклогексан	1,08
		Всего	18,5
Ароматические углеводороды			
Бензол	0,47	Расшифровано в % на исходную фракцию	91,4
Толуол	4,46	Остаток в колбе после разгонки в %	2,5
m-Ксилол	0,50	Потери в %	6,1
o-Ксилол	0,21		
Всего	5,6	Всего	100,0

полученного при реформировании бензина, приведена в табл. 4 и на фигуре. В процессе реформирования фракции наблюдалось лишь весьма незначительное газообразование, и циркулирующая газовая смесь содержала до 99% водорода.

Как следует из данных табл. 4 и фигуры, содержание ароматических углеводородов в катализате составляет после первых 6 час. работы катализатора 26%. В катализате наблюдается также некоторое расширение фракционного состава (температура выкипания 61—141°). При этом катализатор проводит почти полное обессеривание бензина, так как содержание серы в катализате составляет 0,001% вместо 0,017% в исходной фракции.

Таблица 3

Групповой состав фракции с т. кип. 89,5—126°

Классы углеводородов	Содержание в %
Алканы	52,7
В том числе:	
нормальные	29,3
с третичным атомом углерода	22,5
с четвертичным атомом углерода	0,9
Пятичленные цикланы	14,6
Шестичленные цикланы	18,5
Ароматические углеводороды	5,6

В катализате, полученном после первых 5 час. работы катализатора, определялся индивидуальный состав углеводородов комбинированным методом [7] *. Деароматизированная часть катализата подвергалась фракционированию на колонке эффективностью 75 теоретических тарелок. Результаты анализа катализата представлены в табл. 5; они позволяют установить групповой состав катализата, приведенный в табл. 6. Из сопоставления данных группового состава исходной фракции и катализата (табл. 3 и 6) видно, что в катализате резко уменьшилось содержание шестичленных цикланов с 18,5% в исходной фракции до 1% — в катализате. Снижение содержания пятичленных цикланов оказалось также

Таблица 4

Характеристика катализата, полученного при реформировании фракции с т. кип. 89,5—126°

(температура 470—480°, 20 *атм*, v — 1,0 час$^{-1}$, H_2 : НС = 12,6)

Время «пробега» катализатора в час.	n_D^{20}	d^{20}	Содержание ароматических углеводородов в %	Время «пробега» катализатора в час.	n_D^{20}	d^{20}	Содержание ароматических углеводородов в %
6,0	1,4145	0,729	26,0	44,0	1,4080	0,720	15,0
9,0	1,4140	0,728	25,0	54,0	1,4080	0,720	15,0
14,0	1,4110	0,725	19,0	59,5	1,4080	0,720	15,0
18,0	1,4100	0,725	18,5	64,0	1,4080	0,720	15,0
23,5	1,4090	0,723	17,0	73,0	1,4065	0,720	12,5
33,5	1,4085	0,723	15,5				

значительным: с 14,6% в исходной фракции до 5,4% в катализате. Относительное количество алканов в катализате, наоборот, заметно повысилось (61,8% вместо 52,7% в исходной фракции).

Следует отметить, что увеличение количества парафиновых углеводородов произошло преимущественно за счет углеводородов с третичным атомом углерода (29,3% в катализате вместо 22,5% в исходной фракции)

* Оптический анализ катализата проводился Ю. П. Егоровым, И. П. Яковлевым и Т. М. Ивановой, за что авторы приносят им благодарность.

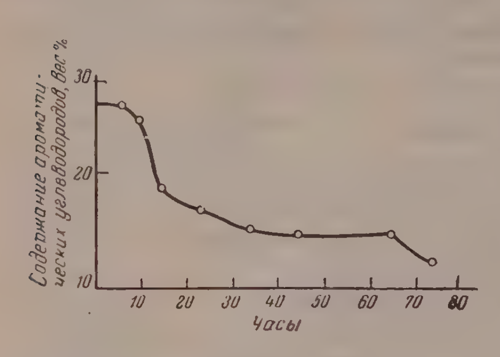
Таблица 5

Индивидуальные углеводороды, содержащиеся в катализате фракции с т. кип. 89,5—126° волжско-уральского бензина

Наименование углеводородов	Содержание в %	Наименование углеводородов	Содержание в %
	Алканы		
н.Пентан	0,43	н.Октан	4,34
н.Гексан	4,22	2,2-Диметилгексан	1,33
2-Метилпентан	0,94	2,3-Диметилгексан	1,33
3-Метилпентан	0,92	2,2,3-Триметилпентан	1,43
2,2-Диметилбутан	1,10	2,3,4-Триметилпентан	0,16
н-Гептан	17,89	2-Метилгептан	1,54
2.2-Диметилпентан	0,72	3-Метилгептан	1,40
2,3-Диметилпентан	1,06	4-Метилгептан	2,94
2,4-Диметилпентан	0,37	3-Этилгексан	0,74
3,3-Диметилпентан	0,65	2,2,5-Триметилгексан	0,35
2-Метилгексан	10,56		
3-Метилгексан	7,19		
3-Этилпентан	0,14	Всего	61,8
	Пятичленные цикланы		
Метилциклопентан	1,74	транс-1,2-Диметилциклопентан	1,2
транс-1,3-Диметилциклопентан	0,46	цис-1,2-Диметилциклопентан	0,59
2,4-Диметилциклопентан	0,15	1,1,3-Триметилциклопентан	0,37
1,3-Диметилциклопентан	0,90		
		Всего	5,4
	Шестичленные цикланы		
Метилциклогексан	0,78		
1,1-Диметилциклогексан	0,17		
1,4-Диметилциклогексан	0,05		
Всего	1,00		
	Ароматические углеводороды		
Бензол	2,81	Расшифровано в %	93,0
Толуол	15,11	Остатки в колбе после разгонки в %	2,3
m-Ксилол	3,36		
o-Ксилол	1,35	Потери в %	4,7
p-Ксилол	1,19		
Этилбензол	0,99	Всего	100,0
Всего	24,8		

и четвертичным атомом (5,6% вместо 0,9% соответственно). Значительным оказалось также возрастание ароматических углеводородов до 24,8% в катализате вместо 5,6% в исходной фракции. Таким образом, сопоставление группового состава исходной фракции и катализата указывает на наличие достаточно глубокого реформирования фракции над осерненным палладиевым катализатором, причем превращению подвергаются все классы углеводородов.

Следует отметить, что групповой состав катализата, полученного при реформировании бензина на катализаторе 0,5% $Pd-Al_2O_3$, также предварительно обработанном HF, но не подвергавшемся воздействию H_2S (см. [1]), отличается от состава данного катализата. Так, в первом катализате обнаружено несколько более высокое содержание ароматических углеводородов, а именно 26,4% вместо 24,8% во втором катализате и меньшее содержание пятичленных цикланов —4,4% вместо 5,4% соответственно. Содержание шестичленных цикланов оказалось одинаковым (~1%) в обоих катализатах. Увеличение количества алканов в обоих случаях оказалось близким (62,3% вместо 61,8% соответственно). Однако, если в первом катализате наблюдался значительный прирост углеводородов с третичным атомом (на 12,1% вместо 6,8% соответственно), то во втором более заметно увеличилось содержание углеводородов с четвертичным атомом углерода (на 4,7% вместо 1% соответственно).



Изменение содержания ароматических углеводородов в катализате фракции 89,5—126° Волжско-уральского бензина

Из сравнения табл. 2 и 5 видно, что только алканы состава C_5 и C_6 присутствуют в данном катализате почти в тех же количествах, что и в исходной фракции. То же наблюдается и в случае первого катализата, полученного на неосерненном катализаторе. Из углеводородов состава C_7 вместо 6 изомеров (исходная фракция) в этом катализате присутствуют 7 изомеров, так же как и в первом катализате. Из углеводородов состава C_8 соответственно вместо 4 присутствуют 8; в первом катализате их было 11. Из 9 углеводородов пентаметиленового ряда исходной фракции в данном катализате остается 7, в то время как в первом катализате всего лишь 3. Из 8 шестичленных цикланов в катализатах остаются соответственно 3 и 2. Число ароматических углеводородов в обоих катализатах увеличивается с 4 до 6.

Таблица 6

Групповой состав катализата фракции с т. кип. 89,5—126° Волжско-уральского бензина

Классы углеводородов	Содержание в %
Алканы	61,8
В том числе:	
нормальные	26,9
с третичным атомом углерода	29,3
с четвертичным атомом углерода	5,6
Пятичленные цикланы	5,4
Шестичленные цикланы	1,0
Ароматические углеводороды	24,8

Таким образом, если на неосерненном катализаторе наблюдалась несколько более глубокая ароматизация, возможно за счет большего вовлечения в реакцию дегидроизомеризации пятичленных цикланов, то скелетная изомеризация алканов на обоих катализаторах протекала одинаково интенсивно, причем на осерненном катализаторе получалось несколько большее количество углеводородов с четвертичным атомом. Одновременно следует указать, что осерненный палладиевый катализатор на 15-м часу работы снижает свою первоначальную ароматизирующую способность только на 20%, в то время как неосерненный [1] снижает эту способность за тот же период более чем на 40%. Падение содержания ароматических углеводородов в катализате до 12% наступает при

реформировании фракции на осерненном катализаторе на 73-м часу работы, а на неосерненном, но обработанном HF, уже на 45-м часу. При реформировании же фракции на образце палладиевого катализатора, не обработанного HF и H_2S, падение содержания ароматических углеводородов до 12% наступает уже на 27-м часу работы катализатора [1].

ВЫВОДЫ

1. Исследованы условия реформирования фракции с т. кип. 89,5—126° бензина волжско-уральских нефтей в присутствии палладированного глинозема (0,5% $Pd-Al_2O_3$), обработанного HF и H_2S при 470—480°, 20 *атм*, v — 1 час$^{-1}$ и 12,6 H_2 : НС.

2. В принятых условиях этот катализатор проводит дегидрогенизацию шестичленных цикланов, дегидроизомеризацию пятичленных цикланов, скелетную изомеризацию алканов и обессеривание бензина.

3. Катализатор, состоящий из 0,5% Pd на Al_2O_3, предварительно обработанный сероводородом, оказался более устойчивым к действию органических сернистых соединений сравнительно с образцами палладиевых катализаторов, не подвергавшихся воздействию сероводорода.

4. Исследован индивидуальный состав исходной фракции и катализата комбинированным методом.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
13. XII. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Х. М. Миначев, Н. И. Шуйкин, М. А. Ряшенцева, Н. Ф. Кононов и И. Н. Курдюмова, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1958, 428.
2. Н. И. Шуйкин, Х. М. Миначев и М. А. Ряшенцева, Докл. АН СССР 101, 107 (1955).
3. F. W. Porter, J. Inst. Petrol. 40, 18 (1954).
4. В. Киркпатрик, Сб. «Катализ в органической химии», перевод под ред. А. М. Рубинштейна, ИЛ, М., 1953, стр. 306.
5. А. М. Рубинштейн, С. Г. Куликов и Б. А. Захаров, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1956, 587.
6. V. Haensel, Ам. пат. 2479109, 16.08.1949; Chem. Abstrs., 43, 8579 (1949).
7. Г. С. Ландсберг и Б. А. Казанский. Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1951, 100.
8. Х. М. Миначев, Н. И. Шуйкин, М. А. Ряшенцева и Н. Ф. Кононов, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1957, 1223.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 6

Н. И. ШУЙКИН, Е. А. ТИМОФЕЕВА и Т. П. ДОБРЫНИНА

КОНТАКТНО-КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ДЕГИДРОГЕНИЗАЦИЯ ИЗОПЕНТАНА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

В нашем предыдущем сообщении [1] исследовано влияние температуры на дегидрирование н. пентана в присутствии алюмохромокалиевого катализатора. В результате проведенной работы показано, что при 500—550° реакция дегидрогенизации н. пентана достигает равновесия. Поэтому мы решили провести такое же исследование с изопентаном.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Опыты проводились с той же порцией катализатора (30 *мл*) и в тех же условиях, что и при контактировании н.пентана. Активность катализатора была та же самая, что и при работе с н. пентаном. Интервал температур был выбран 500—575°, так как при более низких температурах алюмохромокалиевый катализатор в реакции дегидрирования н. пентана оказался мало активным; в опытах была принята объемная скорость 0,5 $час^{-1}$. Перед проведением опытов катализатор нагревался до нужной температуры в токе воздуха и после вытеснения его азотом обрабатывался водородом в течение 1,5 час. В каждом опыте катализатор проводил реакцию в течение 1 часа, при этом катализат и газ отбирались в продолжение последних 43—44 мин. Перед опытом над катализатором пропускалось ~ 2,3 *г* изопентана, во время опыта —6,23 *г*. Более подробно методика работы описана в нашей предыдущей работе [1]. Весовой баланс опытов с изопентаном, так же как и с н. пентаном, колебался в пределах 98—102%. На основании этих данных по формулам, приведенным нами ранее [1], был подсчитан молярный баланс.

В полученных катализатах определялось йодное число бромометрическим методом, описанным Гальперном [2], а содержание изопрена — при помощи малеинового ангидрида весовым методом; в эту методику, описанную Гуляевой, Поликарповой и Ремиз [3], были внесены некоторы изменения и уточнения, заключающиеся в том, что катализат отгонялся от тяжелого остатка (от начала кипения до 40°), и полученный дистиллат вместе с малеиновым ангидридом нагревался в запаянной ампуле в термостате при 70° в течение 3 час. После охлаждения ампула вскрывалась без потери стекла, и вещество, не вступившее в реакцию с малеиновым ангидридом, удалялось при помощи отсасывания насосом. Как правило, для достижения постоянного веса требовалось 6-часовое отсасывание.

Содержание изопентенов рассчитывалось по формуле [4]:

$$H = \frac{N \cdot 70}{254} - 1{,}2\,D, \qquad (1)$$

где H — процент изопентенов; $И$ — йодное число; 70 — мол. вес изопентенов; 254 — мол. вес йода; D — процент изопрена; 1,2—эксперимен-

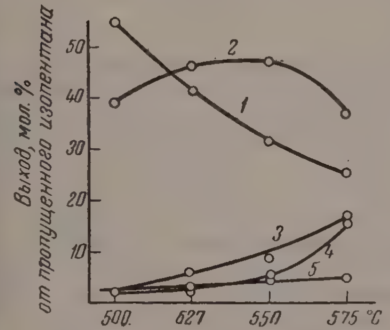
тальный коэффициент. Равновесные концентрации определены по уравнению:

$$K_{\text{р}} = \frac{x^2}{1 - x^2}, \qquad (1)$$

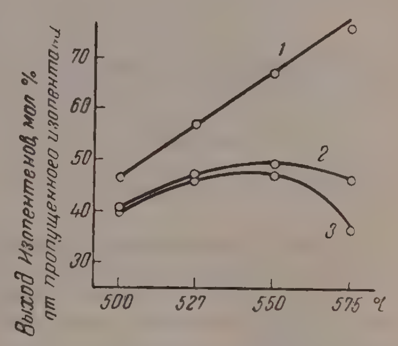
а с учетом протекания побочных реакций — по уравнению:

$$K_{\text{р}} = \frac{x\,(n_3 - n_2 + x)}{(n_1 + n_2 - x)\,(\Sigma n_i - n_2 + x)}, \qquad (2)$$

где $K_{\text{р}}$— константа равновесия; x — выход изопентенов; n — молярные доли продуктов реакции (n_1— неизмененный изопентан; n_2 — изопентены; n_3— водород; n_4 — газообразные углеводороды и изопрен; $\Sigma n_i = n_1 + n_2 + n_3 + n_4$). Значения $K_{\text{р}}$ в табл. 4 найдены графической экстраполяцией



Фиг. 1. Баланс продуктов реакции в зависимости от температуры: *1* — изопентан; *2* — изопентены; *3* — кокс; *4* — газ; *5* — изопрен



Фиг. 2. Равновесные и экспериментальные выходы изопентенов в зависимости от температуры: *1* — равновесные концентрации (по уравнению 1); *2* — равновесные концентрации (по уравнению 2); *3* — экспериментальные выходы

на основании данных табл. 1, которые рассчитаны по значениям свободных энергий образования изопентенов [5]. Выходы изопентенов (x) в табл. 1 вычислены по уравнению (1).

Полученные результаты представлены в табл. 2—4 и на фиг. 1 и 2.

Из опытных данных следует, что экспериментальные выходы изопентенов в пределах температур 500—550° практически достигают равновесных при высокой селективности катализатора (90—80 мол.%). Повышение температуры ведет к снижению активности катализатора. Так, при 575° экспериментальный выход изопентенов составляет 80% равновесного при селективности катализатора в 57 мол. %.

Таблица 1

Термодинамический расчет реакции дегидрогенизации изопентан ⇄ изопентены

Углеводород	600° K = 327° C		700° K = 427° C		800° K = 527° C		900° K = 627°	
	$K_{\text{р}}$	x	$K_{\text{р}}$	x	$K_{\text{р}}$	x	$K_{\text{р}}$	x
2-Метилбутен-1	0,00044	2,1	0,01462	12,0	0,20880	41,6	1,67260	79,1
3-Метилбутен-1	0,00004	0,7	0,00184	4,3	0,03225	17,7	0,30230	48,2
2-Метилбутен-2	0,00084	2,9	0,02215	14,7	0,25540	45,1	1,73940	79,7
Все изопентены	0,00132	3,6	0,03861	19,3	0,49645	57,6	3,71430	88,8

Таблица 2

Влияние температуры на свойства жидкого катализата и состав газа

№ опыта	Температура опыта в °C	Выход жидкого катализата в %	Колич. газа в л (НТД)	Свойства катализата				Состав газа в объемн. %				Состав «кокса»
				n_D^{20}	йодное число	содержание изопентенов в %	содержание изопрена в %	H_2	C_nH_{2n}	C_nH_{2n+2}	углеродное число	
1	500	93,8	1,010	1,3654	153,2	40,4	1,5	91,6	0,4	8,0	1,6	$C_{1,0}H_1$
2		94,9	1,010	1,3660	154,8	40,9		90,0	0,4	9,6	—	$C_{1,1}H_1$
3	527	87,8	1,663	1,3700	193,0	50,2	2,5	87,5	1,0	11,5	1,5	$C_{2,4}H_1$
4		90,0	1,606	1,3708	193,3	50,3		87,7	1,2	11,1	—	$C_{2,3}H_1$
5	550	83,8	2,173	1,3745	226,3	55,8	5,5	79,6	3,0	17,4	1,6	$C_{2,5}H_1$
6		80,9	2,123	1,3750	222,9	54,9		81,3	2,2	16,5	—	$C_{3,6}H_1$
7	575	67,1	3,142	1,3800	227,7	54,2	7,1	68,7	5,4	25,9	1,6	$C_{3,7}H_1$
8		67,2	2,895	1,3805	223,6	53,1		68,5	4,7	26,8	—	$C_{3,0}H_1$

Таблица 3

Влияние температуры на выход продуктов реакции и на селективность катализатора

(в мол. % на пропущенный изопентан)

Температура °C	Неизмененный изопентан	Изопентены	Изопрен	Количество изопентана, превратившегося в		Баланс	Селективность
				«кокс»	газ		
500	55	39	2	2	2	100	90
527	42	46	2	6	3	99	83
550	32	47	5	9	6	99	80
575	26	37	5	17	16	101	57

Таблица 4

Экспериментальные и равновесные выходы при различных температурах

№ опыта	Температура в °C	Продукты реакции (молярные доли)					K_p	Равновесные концентрации C_5H_{10} (x)	
		C_5H_{12} n_1	C_5H_{10} n_2	H_2 n_3	газ + изопрен n_4	Σn_i		по уравнению (1)	по уравнению (2)
1	500	0,545	0,390	0,477	0,063	1,475	0,27230	0,463	0,418
2		0,546	0,400	0,465	0,068	1,479			0,410
3	527	0,416	0,453	0,751	0,132	1,752	0,49645	0,576	0,464
4		0,425	0,466	0,727	0,123	1,741			0,481
5	550	0,325	0,481	0,792	0,263	1,861	0,80350	0,672	0,523
6		0,320	0,461	0,908	0,236	1,925			0,491
7	575	0,260	0,373	1,113	0,558	2,304	1,39600	0,763	0,463
8		0,267	0,368	1,023	0,522	2,180			0,469

Реакция дегидрогенизации н. пентана в таких же условиях и в этом же температурном интервале также достигает равновесия [1]. Однако абсолютные выходы изопентенов на 7—8% выше выходов н. пентенов. Селективность катализатора в отношении дегидрирования изопентана также значительно выше, чем в случае дегидрирования н. пентана. Коксо- и газообразование при дегидрировании изопентана в принятых условиях протекает в меньшей степени, чем при дегидрогенизации н. пентана, причем как в том, так и в другом случае в «кокс» углеводорода превращается больше, чем в газ.

Таким образом, глубина дегидрирования изопентана в одних и тех же условиях больше, чем н. пентана. Этот вывод вполне согласуется с термодинамическими расчетами, приведенными в нашем предыдущем сообщении [1] и в данной работе (табл. 1).

ВЫВОДЫ

1. Исследовано влияние температуры на реакцию дегидрирования изопентана в присутствии алюмохромокалиевого катализатора при объемной скорости 0,5 час.$^{-1}$.
2. В интервале 500—550° при данной глубине протекания побочных реакций дегидрирование изопентана достигает состояния равновесия.
3. При 500—550° изопентенов из изопентана получается на 7—8 мол.% больше, чем н. пентенов из н. пентана.
4. «Коксо»- и газообразование в принятых условиях при дегидрогенизации изопентана наблюдается в меньшей степени, чем при дегидрировании н. пентана.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
6. XII. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. А. Тимофеева и Н. И. Шуйкин, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1958, 570
2. Г. Д. Гальперн, Тр. Ин-та нефти АН СССР, М., 1954, стр. 116.
3. А. И. Гуляева, В. Ф. Поликарпова, З. К. Ремиз, Анализ продуктов производства дивинила из этилового спирта по способу С. В. Лебедева, Госхимиздат, М.—Л., 1950, стр. 194.
4. Е. А. Тимофеева, В. М. Клейменова и Т. П. Добрынина, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1957, 122.
5. J. D. Rossini, K. S. Pitzer, R. L. Arnett, B. M. Braun, G. C. Pimentel, Selected values of physical and thermodinamic properties of hydrocarbons and related compounds, Carnegie press. Pittsburg, Pennsylvania, 1953.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 6

Ал. А. ПЕТРОВ, С. Р. СЕРГИЕНКО, А. Л. ЦЕДИЛИНА, А. Н. КИСЛИНСКИЙ и Г. Д. ГАЛЬПЕРН

ИЗОМЕРИЗАЦИЯ НАСЫЩЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

СООБЩЕНИЕ 3. ИЗОМЕРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ЦИКЛАНОВ

В предыдущих сообщениях [1,2] были рассмотрены изомерные превращения алканов, протекающие в присутствии полифункциональных катализаторов под давлением водорода. Настоящая работа посвящена изучению реакций цикланов в тех же условиях. В литературе имеется ряд опубликованных работ, посвященных превращениям цикланов в присутствии бифункциональных катализаторов [3—6]. Однако в большинстве исследований, за исключением работы Чиапетты [3], выполненной на сравнительно небольшом числе индивидуальных углеводородов, основное внимание было направлено на изучение вопросов ароматизации. Во всяком случае эти работы проводились в условиях, способствующих значительному образованию ароматических углеводородов.

Главной же целью настоящей работы, так же как и в случае алканов, являлось изучение закономерностей изомеризации углеводородов и связи между строением и кинетическими и термодинамическими параметрами реакционноспособности последних.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изомеризация цикланов проводилась в проточной системе под давлением в установке, описанной в предыдущих статьях [1,2]. Условия опытов: давление 25 *атм*; объемная скорость 1,0 час$^{-1}$, молярное отношение водорода к сырью 4; температура в случае цикланов C_6H_{12} и C_7H_{14} 370°, для цикланов C_8H_{16} и C_9H_{18} 360°. Реакций гидрокрекинга в опытах с цикланами C_6— C_8 практически не наблюдалось; в случае же цикланов C_9H_{18} катализат содержал $\sim$10% жидких продуктов, выкипающих ниже начала кипения фракции C_9. Содержание в катализатах парафиновых углеводородов, образовавшихся в результате гидрогенолиза пятичленных цикланов, 2—3% для цикланов C_6H_{12} и 7—8% для цикланов C_7H_{14} (по анилиновым точкам). Степень гидрогенолиза в этих условиях, по-видимому, не зависит от структуры исходных углеводородов, но имеет тенденцию к повышению по мере роста молекулярного веса последних. Содержание ароматических углеводородов в катализатах не превышало 1—3%, причем эта величина, при прочих равных условиях, также повышается с ростом молекулярного веса катализируемых продуктов.

В качестве катализатора, как и в предыдущей работе [1], был использован платинированный (0,5%) алюмосиликат типа Гудри. Циклогексан в присутствии этого катализатора при 370°, давлении 25 *атм* и объемной скорости 1,0 час$^{-1}$ изомеризовался на 90—92% в метилциклопентан, образуя фактически равновесную смесь с последним. Состав продуктов превращения цикланов исследовался в основном при помощи спектров комбинационного рассеяния света. Подробности спектрального анализа описаны ранее [1]. Для более точного определения концентраций отдельных углеводородов в изомеризатах состава C_7H_{14} в тех же условиях были сняты

спектры 1,2- и 1,3-диметилциклопентанов. Так как изомеризаты C_8H_{16} и C_9H_{18} по своему составу представляли довольно сложные смеси, то предварительно эти продукты дегидрировались над Pt-углем при 305°, затем из них выделялись разгонкой на колонке эффективностью в 15 теоретических тарелок более легко кипящие пентаметиленовые углеводороды. Ароматизированные остатки и отогнанные пентаметиленовые углеводороды также исследовались при помощи спектров комбинационного рассеяния света. Ясно, что таким образом могли быть получены данные только о структурных формах гексаметиленовых углеводородов, присутствующих в катализатах, без расшифровки геометрических изомеров; точность анализа при этом, ввиду яркости линий ароматических углеводородов, значительно повышалась. Кроме того, во всех изомеризатах дегидрированием над Pt-углем при 305°, с последующим поглощением ароматических углеводородов 98%-ной серной кислотой, определялось общее содержание гексаметиленов, кроме гемзамещенных.

Примененные в работе углеводороды были получены, в основном синтетическим путем, по реакции Гриньяра. Третичные спирты при этом дегидратировались над чистой окисью алюминия при 280°. Циклоолефины затем гидрировались в автоклаве над никелем Ренея при 170—180° и 100—120 *атм*. Свойства углеводородов и способы их получения приведены в табл. 1. Здесь упомянем только о более сложном пути получения

Таблица 1

Свойства использованных в работе углеводородов

Углеводород	Т. кип. в °С	n_D^{20}	d_4^{20}	Способ получения
Метилциклогексан	101—101,5	1,4227	0,7687	Гидрирование толуола
1,1-Диметилциклопентан	87,5—88	1,4136	0,7551	См. в тексте
1,2-Диметилциклопентан	96—98	1,4177	0,7637	Из магниййодметила и 1-метилциклопентан-(2)-она
1,3-Диметилциклопентан	90,7—91,2	1,4094	0,7449	Из магниййодметила и 1-метилциклопентан-(3)-она
Этилциклопентан	102,5—103	1,4199	0,7655	Из магнийбромэтила и циклопентанона
1,2-Диметилциклогексан	126—127	1,4327	0,7890	Из магниййодметила и 1-метилциклогексан-(2)-она
1.3-Диметилциклогексан	120—121	1,4261	0,7762	Из магниййодметила и 1-метилциклогексан-(3)-она
1,4-Диметилциклогексан	121—121,5	1,4260	0,7760	Из магниййодметила и 1-метилциклогексан-(4)-она
Этилциклогексан	131—131,5	1,4333	0,7878	Из магнийбромэтила и циклогексанона
Пропилциклопентан	129—130	1,4258	0,7746	Из магнийбромпропила и циклопентанона
Пропилциклогексан	154—156	1,4372	0,7983	Из магнийбромпропила и циклогексанона
Бутилциклопентан	152—153	1,4305	0,7830	Из магнийбромбутила и циклопентанона

1,1-диметилциклопентана, исходным продуктом для получения которого служил продажный димедон 5,5-диметилциклогексан-(1,3) дион. Дикетон (в растворе спирта) гидрировался в автоклаве над никелем Ренея при 200—210° и 180—200 *атм*. В этих условиях был получен 5,5-диметилциклогексан-(3)-ол с выходом 70%. Спирт окислен щелочным перманганатом при 30—40°. Полученная смесь α, α- и β, β-диметиладипиновых кислот (с преобладанием последней формы) циклизована нагреванием с углекислым барием в смесь диметилциклопентанонов. Кетоны переведены в гидразоны, а затем нагреванием последних с едким кали и кусочками платинированной глины (по Кижнеру) был получен искомый 1, 1-диметилциклопентан.

Результаты опытов по изомеризации 12 индивидуальных цикланов состава C_7—C_9 приведены в табл. 2 и 3. Из данных табл. 2 и 3 видно,

Таблица 2

Изомерные превращения цикланов C_7H_{14}

Исходный углеводород	Состав продуктов изомеризации в % *: метилциклогексан	1,2-диметилциклопентан цис	1,2-диметилциклопентан транс	Σ 1,2-диметилциклопентанов	1,3-диметилциклопентан цис	1,3-диметилциклопентан транс	Σ 1,3-диметилциклопентанов	1,1-диметилциклопентан	этилциклопентан
Метилциклогексан **	31 (28)	—	—	24	—	—	26	9	10
1,2-Диметилциклопентан	25	7	20	27	8	15	23	10	15
1,3-Диметилциклопентан	23	5	23	28	7	18	25	10	15
1,1-Диметилциклопентан	26	5	20	25	5	19	24	10	15
Этилциклопентан	24	7	21	28	8	15	23	10	15
Равновесие, по Россини, при 377°	35	2	18	20	8	16	24	8	13

* Относительная степень точности данных комбинационного рассеяния света ~ 10%.
** По данным Чиапетты [3]. В скобках результат, полученный нами.

Таблица 3

Изомерные превращения цикланов C_8H_{16} и C_9H_{18}

Исходные углеводороды	Состав продуктов изомеризации в %: Σ гексаметиленовых углеводородов (без гем-замещенных)	относительные концентрации гексаметиленовых углеводородов: диметилциклогексаны 1,1-	1,2-	1,3-	1,4-	этилциклогексан	Данные по составу пентаметиленовых углеводородов
1,2-Диметилциклогексан	28	10	20	35	25	10	В основном различные геометрические изомеры 1, 2, 4-триметилциклопентана *
1,3-Диметилциклогексан	33	10	20	35	25	10	
1,4-Диметилциклогексан	30	10	20	35	25	10	
Этилциклогексан	36	10	10	20	10	50	
Пропилциклопентан	33	10	10	20	10	50	
Равновесный состав гексаметиленов C_8H_{16}, по Россини, (327°)	—	7	18	43	22	10	
Пропилциклогексан	33	1, 2, 4-Триметилциклогексан				60 *	—
		1, 3, 5-Триметилциклогексан				20 *	
		Σ-Метилэтилциклогексанов				20 *	
Бутилциклопентан	30	—				—	—
Равновесный состав ароматических углеводородов C_9H_{12} по Россини (327°) в %		1,2,4-Триметилбензол				45	—
		1,3,5-Триметилбензол				17	
		Σ-Метилэтилбензолов				16	

* Анализы этих продуктов были выполнены Ю. П. Егоровым в Институте органической химии АН СССР.

Таблица 4

Спектры комбинационного рассеяния * катализатов углеводородов C_7H_{14}

Исходные углеводороды C_7H_{14}							
1,2-диметилциклопентан	1,3-диметилциклопентан	1,1-диметилциклопентан	этилциклопентан	1,2-диметилциклопентан	1,3-диметилциклопентан	1,1-диметилциклопентан	этилциклопентан
Спектры катализатов							
218 (0)	212 (0)	210 (0)	219 (0)	956 (0)	953 (0,5)	949 (0)	954 (0,5)
264 (0)	264 (0)?	260 (0)	260 (0)	976 (2 ш)	975 (1 ш)	974 (1,5 ш)	974 (2,5 ш)
317 (0)	—	309 (0)	310 (0)	—	—	990 (0)	987 (0)
338 (0)?	—	344 (0)?	340 (0)	1002 (2,5)	1003 (3)	1003 (3)	1003 (2,5)
—	—	—	385 (0)	—	1014 (0)	—	1017 (0)
407 (1)	407 (0,5)	406 (1)	408 (1)	1030 (6)	1031 (5)	1030 (5,5)	1032 (6,5)
—	421 (0)?	424 (0)	421 (0)	1058 (1)	1062 (0)	1059 (0)	1057 (0,5)
446 (2)	446 (1)	445 (2)	447 (2)	1085 (2,5 ш)	1084 (2 ш)	1084 (2,5 ш)	1088 (2,5 ш)
472 (0)	469 (0)	466 (0)	—	—	1123 (0)	1127 (0)	1128 (0)
494 (1,5)	497 (1,5)	495 (1,5)	499 (1)	1145 (2,5)	1144 (2)	1144 (2)	1145 (1)
520 (1)	519 (1)	520 (1)	520 (1)	1162 (2,5)	1162 (2)	1159 (2)	1163 (2)
531 (0)	—	532 (0)	—	1187 (0)	1193 (0)	1196 (0)	1193 (0,5)
544 (2)	546 (1,5)	545 (2)	545 (2)	1207 (2)	1208 (2)	1208 (1)	1209 (2)
560 (0)	561 (0)?	559 (0,5)	561 (0,5)	1227 (0)	1221 (0)	1225 (0)	1232 (0)
610 (0)	—	609 (0)	—	1249 (3)	1250 (2)	1249 (2)	1249 (1,5)
—	625 (0)	620 (0)	625 (0)	1264 (3)	1264 (3)	1264 (3)	1264 (3,5)
—	684 (0)	683 (0)	686 (0)	1285 (0)	—	—	1287 (0)
751 (0)	756 (0,5)	755 (0)	751 (0)	1305 (1,5)	1305 (2)	1304 (1,5)	1305 (1,5)
770 (8)	770 (7)	769 (6)	770 (8)	1345 (3 ш)	1344 (3 ш)	1344 (2,5 ш)	1344 (4)
786 (1)	787 (1)	786 (1)	787 (1)	—	1364 (0)	—	1362 (0,5)
803 (1,5)	803 (1)	802 (2)	803 (1)	1382 (0)	1386 (0)	1382 (0)	1384 (0)
827 (0,5)	827 (0,5)	828 (1)	825 (0,5)	1403 (0)	1402 (0)?	1403 (0)	1397 (0)
844 (2)	843 (1,5)	843 (1,5)	844 (2,5)	1454 (10 ш)	1454 (10 ш)	1453 (10 ш)	1455 (10 ш)
866 (0)	870 (0)	864 (0)	863 (0)	1593 (0)	1589 (0)?	1585 (0)	1582 (0)
890 (3,6 ш)	895 (3,5 ш)	892 (3,5 ш)	894 (3,5 ш)	1606 (0)	1612 (0)	1600 (0,5)	1610 (0,5)
938 (0)	936 (0)	—	930 (0)	1680 (0)	—	—	1686 (0)?

* Частоты спектральных линий даны $см^{-1}$; в скобках — интенсивности линий в десятибалльной шкале: ш — широкая линия.

что изомерные превращения цикланов различного строения протекают в общем достаточно быстро, и составы конечных продуктов реакции хорошо согласуются с рассчитанными термодинамическими величинами [7, 8]. (Подробные данные спектрального анализа ряда изомеризатов приведены нами в табл. 4 и 5.) Ввиду отсутствия данных по равновесному составу гексаметиленов C_9H_{18} мы привели значения равновесных концентраций соответствующих гомологов бензола [9].

Как общую закономерность в изомерных превращениях цикланов можно отметить преобладание в катализатах пентаметиленовых углеводородов, причем для цикланов C_7 и выше содержание пентаметиленовых довольно постоянно и колеблется в пределах 23—33%. Примерно те же пропорции были найдены нами ранее при изучении изомеризации цикленов [10]. По характеру изменения строения углеводородного скелета изомерные превращения цикланов можно разбить на три группы:

1) **изменение числа углеродных атомов в цикле:**

2) перемещение метильных радикалов в кольце:

3) изомеризация алкильных радикалов, в результате которой образуются полиметилзамещенные цикланы:

Мы не будем подробно останавливаться на механизме этих превращений, так как последний уже достаточно подробно был изложен нами в ранее опубликованных работах, посвященных изомерным превращениям цикленов [10,11]. Отметим лишь, что здесь, так же как и в случае парафинов [1], по нашим представлениям первичным актом изомеризации является образование (в результате дегидрирования) непредельного углеводорода — циклена, который и является непосредственно изомеризующейся частицей.

Более интересным нам представляется освещение ряда вопросов, связанных с ролью водорода и давления в реакциях цикланов на полифункциональном катализаторе. В нашей предыдущей работе, по изомеризации

Таблица 5

Спектры комбинационного рассеяния * катализатов углеводородов C_8H_{16}

(после дегидрирования)

Исходные углеводороды C_8H_{16}									
1,2-диметилциклогексан	1,3-диметилциклогексан	1,4-диметилциклогексан	этилциклогексан	пропилциклопентан	1,2-диметилциклогексан	1,3-диметилциклогексан	1,4-диметилциклогексан	этилциклогексан	пропилциклопентан
Спектры катализатов									
201 (0)	210 (0,5)	204 (1)	204 (0)	—	—	—	—	761 (0)	760 (1)
224 (2)	227 (4)	227 (3)	227 (2)	224 (0,5)	770 (1)	770 (1)	770 (1)	770 (3,5)	770 (3,5)
252 (0,5)	255 (0,5)	252 (0)	252 (0)	253 (0)	789 (0)	794 (0)	794 (0)	—	791 (0)
276 (1)	276 (1)	278 (1)	279 (1)	281 (0)	811 (1,5)	811 (1,5)	811 (2)	810 (1)	812 (0,5)
310 (1)	312 (1,5)	314 (2)	314 (2)	315 (0)	830 (5)	829 (5,5)	830 (7,5)	830 (3,5)	830 (1)
—	345 (0)	339 (0)	—	335 (0)	856 (0)	—	858 (0)	—	855 (0)
—	383 (0)	383 (0)	387 (0)	390 (0)	898 (0)	900 (0)	896 (0)	900 (0)	898 (0)
406 (0)	402 (0)	408 (0)	408 (0)	410 (0 5)	967 (0)	971 (0)	966 (0,5)	971 (1)	965 (0)
417 (0)	420 (0)	424 (0)	—	422 (0.5)	—	—	982 (0)	—	981 (0)
436 (0)	440 (0)	436 (0)	433 (0)	445 (0)	999 (10)	1000 (10)	1000 (10)	1001 (10)	1002 (8,5)
459 (2,5)	459 (2,5)	460 (3,5)	458 (2,5)	460 (1ш)	1031 (2)	1033 (2)	1033 (1,5)	1030 (4)	1030 (3)
480 (0)	485 (0)	480 (0)	483 (0)	485 (0,5)	1053 (3,5)	1054 (3)	1054 (3)	1053 (2,5)	1060 (2,5)
500 (0)	—	—	498 (0)	497 (1)	1075 (0)	1078 (0)	1072 (0)	1070 (0)	—
513 (2,5)	516 (3)	517 (3,5)	516 (2,5)	519 (1)	1095 (0,5)	1097 (1)	1098 (1)	1097 (0,5)	1093 (0)
536 (5,5)	537 (5.5)	537 (6)	536 (5)	539 (2)	1157 (0,5)	1161 (0,5)	1161 (1)	1158 (1)	1160 (1)
—	549 (0)	548 (0)	—	545 (1,5)	1171 (0)	1172 (0)	1174 (0)	1175 (0)	1167 (1)
557 (0)	566 (0)	—	560 (0)	560 (0.5)	1187 (0,5)	1186 (0,5)	1187 (0,5)	1187 (0,5)	1188 (0)
581 (3)	583 (3)	583 (3)	582 (2,5)	583 (1)	1205 (5)	1205 (4,5)	1206 (5)	1205 (5,5)	1207 (1,5)
604 (0)	606 (0)	610 (0)	—	606 (0)	1223 (3,5)	1225 (3)	1224 (2,5)	1225 (1,5)	1225 (1)
624 (0,5)	623 (0,5)	626 (0,5)	623 (2,5)	623 (1)	1251 (4,5)	1251 (4.5)	1251 (4)	1251 (3)	1250 (1,5)
645 (2)	645 (2)	646 (2)	645 (1,5)	648 (0.5)	1265 (1)	1266 (0,5)	1266 (1)	1266 (0,5)	1266 (0,5)
669 (0)	667 (0)	668 (0)	669 (0)	668 (0)	1312 (0)	1311 (0)	1311 (1)	1314 (0)	1307 (1)
—	683 (0)	682 (0)?	683 (0)	689 (0)	1351 (0)	1347 (0)	1350 (0)	1350 (0)	1347 (2ш)
703 (0.5)	704 (1)	702 (0,5)	705 (0,5)	706 (1)	1380 (7,5)	1381 (7,5)	1381 (8)	1382 (7,5)	1381 (2)
726 (9)	726 (8,5)	727 (9)	726 (8)	727 (3)	1452 (6ш)	1452 (7ш)	1455 (6ш)	1453 (5.5ш)	1456 (10ш)
733 (8)	734 (5)	735 (5)	734 (4,5)	735 (1)	1588 (1)	1590 (1)	1590 (1)	1584 (1)	1590 (0)
749 (0,5)	751 (0)	750 (0)	750 (0.5)	751 (1,5)	1615 (6,5)	1619 (5,5)	1619 (5,5)	1616 (6,5)	1616 (2)

* Обозначения те же.

цикланов, уже было указано на две основные функции давления (и водорода): уменьшение равновесной концентрации непредельных углеводородов и увеличение скорости их гидрирования. В случае изомеризации цикланов к этим двум функциям добавляется еще одна — уменьшение равновесной концентрации ароматических углеводородов.

Как известно, равновесие реакции гексаметиленовые углеводороды ⇄ ⇄ ароматические углеводороды, при атмосферном давлении, уже при 300° практически полностью сдвинуто в сторону ароматических углеводородов. В то же время применение сравнительно небольшого давления (25 *атм*) сдвигает равновесие в сторону цикланов даже при более высоких температурах (370°). В литературе имеется ряд работ, в которых подсчитаны константы равновесия гидрирования бензола и его гомологов. Мы проверили эти данные, экспериментально изучив в условиях наших опытов гидрирование бензола и дегидрирование циклогексана. В обоих случаях при температуре 370° и давлении 10 *атм* был получен катализат, содержащий 25—27% бензола, что в общем соответствует расчетным величинам, полученным Фростом [12]. Подробные расчеты равновесных концентраций для реакций гидрирования бензола и его гомологов, а также влияние избытка водорода на глубину гидрирования можно найти в работе [13]. Отсюда видно, что каталитические превращения цикланов и ароматических углеводородов в присутствии бифункционального катализатора являются довольно гибким процессом, могущим быть направленным в зависимости от температуры и давления либо в сторону образования циклопарафинов, либо в сторону образования ароматических углеводородов. Последнее обстоятельство имеет большое практическое значение и используется в настоящее время в заводской практике. Причем только сочетанием изомеризации с дегидрированием удается перевести в ароматические углеводороды не только гексаметиленовые, но и большинство пентаметиленовых углеводородов.

Характерным примером совместной изомеризации и дегидрирования является процесс дегидроизомеризации метилциклопентана в бензол, протекающий, по-видимому, по следующей схеме:

C → C → [C] → →

Образование в качестве промежуточных продуктов метилциклопентена и циклогексена было предположено еще в работе Миллса и Хейнемана [14]. В этих условиях выход бензола за один проход достигает 50%, несмотря на то, что первые две стадии энергетически очень невыгодны и имеют равновесную концентрацию конечных продуктов, не превышающую нескольких процентов. Мы умышленно так подробно остановились на этом примере, характерном для реакций углеводородов на полифункциональных катализаторах, так как очень важным является факт протекания реакции через ряд промежуточных продуктов, образование которых иногда термодинамически очень невыгодно, однако в целом все это перекрывается общим энергетическим выигрышем превращения исходного углеводорода в конечный. Понятно, что при этом, ввиду незначительных концентраций, образование любого промежуточного продукта не противоречит термодинамике.

Дегидроизомеризация пятичленных цикланов была также экспериментально проверена нами на реакциях превращения различных геометрических изомеров 1, 2, 4-триметилциклопентана, выделенных из дегидрированных катализатов диметилциклогексанов (табл. 3). Оказалось, что в присутствии платинированного алюмосиликата при температуре 470° и давлении 15 *атм* из этих цикланов образуется 70% ароматических углеводородов. В то же время при 370° и 25 *атм* образование

ароматических углеводородов не превышает нескольких процентов, а катализат содержит 23% шестичленных нафтенов.

На вопросах дегидрирования гексаметиленов в условиях настоящей работы следует остановиться несколько подробнее. Согласно мультиплетной теории Баландина [15], дегидрирование гексаметиленов, а также гидрирование ароматических углеводородов в присутствии платинированных контактов протекает одностадийно без промежуточного образования цикленов и циклодиенов. В то же время на окисных катализаторах (например на окиси хрома) дегидрирование идет с реберной ориентацией молекулы и с образованием в качестве промежуточных продуктов непредельных углеводородов.

Нам представляется, что и на платинированных полифункциональных катализаторах, в том числе и на использованном в данной работе платинированном алюмосиликате, дегидрирование гексаметиленовых, а также и гидрирование ароматических углеводородов идет стадийно, т. е. с промежуточным образованием цикленов и циклодиенов. Конечно, при этом концентрация и длительность существования этих промежуточных продуктов весьма незначительны, и, применяя только гидрирующе-дегидрирующий катализатор, образование промежуточных продуктов проследить не удается, так как скорости дегидрирования и гидрирование цикленов и циклодиенов, по-видимому, значительно превышают скорости дегидрирования цикланов, или гидрирование ароматических углеводородов. Применяя полифункциональный катализатор, имеющий кислотную часть, способную воздействовать и в других направлениях на непредельные углеводороды (скорости этих реакций вследствие ионного характера весьма велики), можно иногда проследить за образованием последних. Кроме уже отмеченного примера изомеризации цикланов, требующего образования в качестве промежуточных продуктов непредельных углеводородов, мы обнаружили также, что гидрирование бензола на платинированном алюмосиликате, проведенное при 370°, и давлении в 10 *атм*, при н е д о с т а т к е в о д о р о д а (молярное соотношение водород : бензол, равное 0,1—0,2) сопровождается закоксовыванием катализатора и появлением в катализате высококипящих флюоресцирующих продуктов, т. е. таких продуктов, какие обычно образуются при контакте циклогексена с чистым алюмосиликатом. Очевидно, что здесь искусственно созданные трудности гидрирования бензола (а также циклогексена и циклогексадиена) способствовали более длительному существованию промежуточных непредельных углеводородов. Следует отметить, что стадийность дегидрирования циклогексана в присутствии никеля на алюмосиликате была предположена также в цитированной выше работе Миллса с сотрудниками, посвященной механизму изомеризации насыщенных углеводородов [14], а также в более ранней работе Кагана [16].

В заключение остановимся на относительных скоростях изомеризации некоторых цикланов. Из рассмотрения данных, приведенных в табл. 3, видно, что в катализатах, полученных в опытах по изомеризации этилциклогексана и пропилциклопентана, содержится относительно большое количество первого углеводорода. Объяснение этому факту следует искать, по-видимому, в более медленной изомеризации этилциклогексана по сравнению с изомеризацией диметилциклогексанов. Этилциклогексан и диметилциклогексаны являются, кстати говоря, промежуточными продуктами изомеризации пропилциклопентана, протекающей, по нашему представлению, по следующей схеме:

C—C—C ⟶ —C—C ⟶ —C—C, C ⟶ —C, C ⟶ C, C, C

Косвенные указания на относительно более медленную изомеризацию этилциклогексана имеются в работе, посвященной изомеризации ароматических углеводородов в присутствии платинированного алюмосиликата под давлением водорода [17]. Принципиально изомеризацию ароматических углеводородов, например ксилолов или этилбензола, в присутствии полифункциональных катализаторов можно провести в две стадии. Сначала прогидрировать эти углеводороды в цикланы при 350—380° и 25—30 *атм*, а затем, подняв температуру на 100—120° и снизив давление до 10—15 *атм*, осуществить дегидрирование цикланов. Ясно, что одновременно с реакциями гидрирования и дегидрирования будет идти и реакция изомеризации, в результате которой образуются ароматические углеводороды, изомерные исходным. Оказалось, что изомеризацию ксилолов с удовлетворительными результатами можно осуществить при однократном контактировании их с катализатором при температуре 470° и 15 *атм*. При этом, наряду с 2—3% нафтенов, образуется практически равновесная смесь ксилолов. Изомеризация ароматических углеводородов протекает, вероятно, через следующие стадии: гидрирование с образованием соответствующих гомологов гексагидробензола, изомеризация последних и дегидрирование образовавшихся изомерных гексагидробензолов в ароматические углеводороды:

$$\xrightarrow{+3H_2} \quad \longrightarrow \quad \xrightarrow{-3H_2}$$

В случае этилбензола и кумола наличие в равновесной смеси нескольких процентов гексагидробензолов оказалось недостаточным для осуществления реакции изомеризации. Объяснение этому надо, по-видимому, искать в уже отмеченной, более медленной изомеризации монозамещенных цикланов. Удовлетворительные результаты по изомеризации этилбензола и кумола были получены только после предварительного гидрирования исходных продуктов: на 30% для этилбензола и на 100% для кумола, причем полное гидрирование кумола позволило в значительной мере избежать крекинга этого углеводорода. Интересно отметить, что состав ароматических углеводородов [17], полученных в результате изомеризации был (по относительному содержанию различных структурных форм) довольно близок к составу алкилциклогексанов C_8—C_9 в наших опытах по изомеризации нафтенов.

ВЫВОДЫ

1. Проведена каталитическая изомеризация циклопарафиновых углеводородов C_6—C_9 в присутствии полифункционального катализатора под давлением водорода.
2. Продукты изомеризации циклопарафинов C_7 и C_8 по своему составу хорошо согласуются с расчетными термодинамическими величинами.
3. Предложен механизм изомеризации циклопарафинов, согласно которому, так же как и в случае изомеризации парафинов, первой ступенью реакции является образование непредельных углеводородов.
4. Показано влияние давления и температуры на направление реакций циклопарафинов в присутствии полифункционального катализатора.

Институт нефти
Академии наук СССР

Поступило
19. XI. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Ал. А. Петров, С. Р. Сергиенко, А. Л. Цедилина, М. П. Тетерина, А. Н. Кислинский и Г. Д. Гальперн, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1958, 439.
2. Ал. А. Петров, С. Р. Сергиенко, А. Л. Цедилина и М. П. Тетерина, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1958, 575.
3. F. Ciapetta, Industr. and Engng. Chem. 45, 159 (1953).
4. H. Heineman, G. Mills, J. Hattman, F. Kirsh, Industr. and Engng. Chem. 45, 130 (1953).
5. V. Haensel, G. Donaldson, Industr. and Engng. Chem. 43, 2102 (1951).
6. Н. И. Шуйкин, Н. Г. Бердникова и С. С. Новиков, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1953, 269.
7. M. Epstein, G. Barrow, K. Pitzer, F. Rossini, J. Res. Nat. Bur. Stand. 43, 245 (1949).
8. J. Kilpatrick, J. Werner, W. Beckett, K. Pitzer, F. Rossini, J. Res. Nat. Bur. Stand. 39, 523 (1947).
9. W. Taylor, D. Wagman, M. Williams, K. Pitzer, F. Rossini, J. Res. Nat. Bur. Stand. 37, 95 (1946).
10. Ал. А. Петров, Докл. АН СССР 109, № 3, 549 (1956).
11. Ал. А. Петров, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1954, 124.
12. А. В. Фрост, Хим. тверд. топл. 4, 271 (1933).
13. Я. Р. Кацобашвили, Н. С. Куркова и Н. В. Сидорова, Тр. Ин-та нефти АН СССР 8, 155 (1956).
14. G. Mills, H. Heineman, T. Milliken, A. Oblad, Industr. and Engng. Chem. 45, 134 (1953).
15. А. А. Баландин, Успехи химии 4, 1004 (1935).
16. М. Я. Каган, Сб. «Проблемы кинетики и катализа», Изд. АН СССР, М., 1949, стр. 232.
17. P. Pitts, J. Connor, J. Leum, Industr. and Engng. Chem. 47, 770 (1955).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 6

И. Н. НАЗАРОВ, А. Ш. ШАРИФКАНОВ и К. Ф. ДАНИЛОВА

ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

СООБЩЕНИЕ 60. СИНТЕТИЧЕСКИЕ ОБЕЗБОЛИВАЮЩИЕ ВЕЩЕСТВА

XXI. СИНТЕЗ ЭФИРОВ α-ФОРМЫ 1-АЛКЕНИЛ-2,5-ДИМЕТИЛ-4-ПИПЕРИДОЛОВ

В предыдущем сообщении описаны бензойные эфиры вторичных 2,5-диметил- и 1, 2, 5-триметил-4-пиперидолов [1], которые показали значительную анестезирующую активность. В настоящей работе мы синтезировали ряд новых сложных эфиров α-формы вторичных 1-алкенил-2,5-диметил-4-пиперидолов с целью выяснения влияния непредельных радикалов при азоте и характера ацильного остатка на физиологическую активность этих соединений.

Исходные 1-алкенил-(алкадиенил)-2,5-диметил-4-пиперидолы (I—VI) получены с высоким выходом (выше 80%) при нагревании соответствующих галоидопроизводных аллильного типа с 2 *мол* α-формы 2,5-диметил-4-пиперидола [2] в растворе бензола или диоксана:

[Схема: α-форма 2,5-диметил-4-пиперидола (4-H, 4-OH; 2-CH_3, 5-CH_3; N–H) $\xrightarrow[\text{или } RBr]{RCl}$ 1-R-2,5-диметил-4-пиперидол (4-H, 4-OH; CH_3, CH_3; N–R)]

α-форма

$R = CH_2CH = CH_2$ (I) $R = CH_2CH = C(CH_3)_2$ (IV)
$R = CH_2CH = CHCH_3$ (II) $R = CH_2CH = CH - CH = C(CH_3)_2$ (V)
$R = CH_2CH = CClCH_3$ (III) $R = CH_2CH = CClCH = C(CH_3)_2$ (VI)

Вторая молекула взятого в реакцию 2,5-диметил-4-пиперидола расходуется на связывание выделяющегося при этом галоидоводорода и получается после обработки обратно, как и в других подобных реакциях алкилирования 2,5-диметилпиперидона, описанных раньше [3, 4].

Таблица 1

Эфир	R	R′	Эфир	R	R′
VII	$CH_2CH{=}CH_2$	C_6H_5	XIV	$CH_2CH{=}CHCH_3$	CH_3
VIII	$CH_2CH{=}CH_2$	$C_6H_5CH_2$	XV	$CH_2CH{=}C(CH_3)_2$	C_6H_5
IX	$CH_2CH{=}CH_2$	$C_6H_5OCH_2$	XVI	$CH_2CH{=}C(CH_3)_2$	$C_6H_5CH_2$
X	$CH_2CH{=}CH_2$	$C_6H_5CH{=}CH$	XVII	$CH_2CH{=}C(CH_3)_2$	$C_6H_5CH{=}CH$
XI	$CH_2CH{=}CH_2$	$C_6H_5CH_2CH_2$	XVIII	$CH_2CH{=}CH{-}CH{=}C(CH_3)_2$	C_6H_5
XII	$CH_2CH{=}CHCH_3$	C_6H_5	XIX	$CH_2CH{=}CClCH{=}C(CH_3)_2$	C_6H_5
XIII	$CH_2CH{=}CHCH_3$	C_2H_5			

Таблица 2

Результаты фармакологических испытаний эфиров

Испытуемое соединение	Концентрация в % 0,25	0,5	1	2	Минимальная смертельная доза в *мг/г*
	индекс анестезии				
Новокаин	109	181	255	309	0,3
Кокаин	158	401	573	730	0,15
Дикаин	1182	1194	1289	1300	—
(VII) H, $OCOC_6H_5$; CH_3—; —CH_3; N; $CH_2CH=CH_2$	702	879	1015	1154	0,8
(IX) H, $OCOCH_2OC_6H_5$; CH_3—; —CH_3; N; $CH_2CH=CH_2$	204	294	197	653	3
(XI) H, $OCOCH_2CH_2C_6H_5$; CH_3—; —CH_3; N; $CH_2CH=CH_2$	156	—	—	242	0,8
(XII) H, $OCOC_6H_5$; CH_3—; —CH_3; N; $CH_2CH=CHCH_3$	504	961	1099	1149	0,8
(XV) H, $OCOC_6H_5$; CH_3—; —CH_3; N; $CH_2CH=C(CH_3)_2$	954	1008	1138	1285	0,5
(XVI) H, $OCOCH_2C_6H_5$; CH_3—; —CH_3; N; $CH_2CH=C(CH_3)_2$	477	866	980	1184	0,5
(XVIII) H, $OCOC_6H_5$; CH_3—; —CH_3; N; $CH_2CH=CH—CH=C(CH_3)_2$	618	979	1100	1160	1,0

Этерификацией полученных 1-алкенил-(алкадиенил)-2,5-диметил-4-пиперидолов (I—VI) хлорангидридами кислот получены отвечающие им сложные эфиры (VII—XIX), представленные в табл. 1:

H OH; CH_3; CH_3; N; R $\xrightarrow{R'COCl}$ H OCOR'; CH_3; CH_3; N; R

Из полученных тринадцати эфиров α-формы 1-алкенил-2,5-диметил-4-пиперидолов девять (VII, IX, XI—XVI, XVIII) в виде хлоргидратов подвергались испытанию на поверхностную анестезию по методу Репье в лаборатории фармакологии Казахского государственного медицинского института им. В. М. Молотова (зав. кафедрой проф. И. И. Сиверцев). Оценка анестезирующего действия синтезированных эфиров произведена по сравнению с новокаином, кокаином и дикаином.

Эфиры (XII, XV, XVIII) были испытаны параллельно в лаборатории проф. М. Д. Машковского (ВНИХФИ) и при этом индекс активности их 1%-ного раствора найден равным соответственно 778; 741; 367. Эфиры (XII и XV) в 2%-ной концентрации вызывают слабое раздражение роговицы глаза. Пропионовый и уксусный эфиры 1-кротил-2,5-диметилпиперидола (XIII, XIV) обладают очень слабым анестезирующим действием, а все остальные эфиры показали значительную активность при сравнительно невысокой токсичности. Результаты испытания приведены в табл. 2.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ *

Все синтезированные в настоящей работе пиперидолы и их эфиры отвечают α-изомеру 2,5-диметил-4-пиперидола с т. пл. 96—97°, описанному ранее [1, 2].

1-Аллил-2,5-диметил-4-пиперидол (I). В круглодонной колбе, снабженной механической мешалкой, обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой и капельной воронкой, растворено 25,8 *г* α-формы 2,5-диметил-4-пиперидола (т. пл. 96—97°) в 180 *мл* сухого диоксана, и к раствору прибавлено по каплям при перемешивании 11,5 *г* хлористого аллила (т. кип. 43—44°) в 20 *мл* диоксана. Затем реакционная смесь нагревалась на водяной бане при 55—60° в течение 25 час. Выпавший хлоргидрат исходного пиперидола в количестве 16,3 *г* отфильтрован (т. пл. 219°), диоксан и избыток хлорида отогнаны, остаток растворен в сухом эфире и выделившиеся следы хлоргидрата удалены. Эфир отогнан, остаток перегнан в вакууме, и при этом получено 13,7 *г* (~ 81%) α-формы 1-аллил-2,5-диметил-4-пиперидола (I) в виде густой жидкости с т. кип. 109—110° (7 *мм*)

Найдено %: N 8,16; 7,97
$C_{10}H_{19}ON$. Вычислено %: N 8,28

Полученный пиперидол при стоянии в вакуум-эксикаторе затвердел в легкоплавкие кристаллы.

Хлоргидрат получен пропусканием в спиртовый раствор пиперидола сухого хлористого водорода и последующим переосаждением абсолютным эфиром: т. пл. 215—216° (из спирта)

Найдено %: N 7,26; 7,28; Cl 17,06; 16,73
$C_{10}H_{20}ONCl$. Вычислено %: N 6,81; Cl 17,23

---

* В выполнении экспериментальной части принимали участие студенты Каз. гос. ун-та М. Н. Сухорукова, В. В. Татарчук, Г. Л. Зотова и О. Д. Соловьева.

Проба смешения с хлоргидратом исходного пиперидола (т. пл. 223°) плавится при 185—187°.

1-Кротил-2,5-диметил-4-пиперидол (II). К раствору 6,45 г α-формы 2,5-диметил-4-пиперидола в 100 *мл* сухого бензола прибавлено по каплям при 50° и перемешивании 4 *г* бромистого кротила (т. кип. 103—104° (696 *мм*); n_D^{20} 1,4805 [5]) в 20 *мл* сухого бензола. Затем смесь нагревалась при 55—60° в течение 1 часа и оставлена на ночь. Выпавший бромгидрат исходного пиперидола отфильтрован (5 *г*), бензол отогнан, остаток перегнан в вакууме, и при этом получено 4 *г* (87%) α-формы 1-кротил-2,5-диметил-4-пиперидола (II) в виде густой быстро кристаллизующейся жидкости с т. кип. 108—110° (8 *мм*). После двух кристаллизаций из бензина этот пиперидол плавится при 91—92°

Найдено %: N 7,69; 7,67
$C_{11}H_{21}ON$. Вычислено %: N 7,64

Хлоргидрат плавится при 196—197°

Найдено %: Cl 16,58; 16,55
$C_{11}H_{22}ONCl$. Вычислено %: Cl 16,17

Пикрат — блестящие желтые иголочки с т. пл. 147—148° (из спирта)

Найдено %: N 13,59; 13,57
$C_{17}H_{24}O_8N_4$. Вычислено %: N 13,58

1-(γ-Хлоркротил)-2,5-диметил-4-пиперидол (III). К раствору 6,5 *г* α-формы 2,5-диметил-4-пиперидола в 130 *мл* сухого бензола при 60°, по каплям, в течение 20 мин. прибавлен раствор 3,2 *г* 1,3-дихлорбутена-2 (т. кип. 123—126°; n_D^{20} 1,4720) [6] в 20 *мл* сухого бензола. Смесь нагревалась при 70—80° в течение 2 час. и оставлена на ночь. На другой день выпавший хлоргидрат исходного пиперидола отфильтрован (3,95 *г*), бензол отогнан, а остаток перегнан в вакууме. Получено 4,4 *г* (80%) α-формы 1-(γ-хлоркротил)-2,5-диметил-4-пиперидола (III) в виде густой жидкости с т. кип. 112—114° (2 *мм*), кристаллизующейся при стоянии и плавящейся, после двух кристаллизаций из бензина при 72,5—74°

Найдено %: N 6,43; 6,34; Cl 16,10; 16,25
$C_{11}H_{20}ONCl$. Вычислено %: N 6,43 Cl 16,31

Пикрат плавится при 125—127°

Найдено %: N 12,66; 12,53
$C_{17}H_{23}O_8N_4Cl$. Вычислено %: N 12,54

1-(γ,γ-Диметилаллил)-2,5-диметил-4-пиперидол (IV). К раствору 7,75 *г* α-формы 2,5-диметил-4-пиперидола в 150 *мл* сухого бензола прибавлен по каплям раствор 4,1 *г* γ, γ-диметилаллилхлорида [т. кип. 67—68° (162 *мм*); n_D^{20} 1,4470] [7] в 10 *мл* сухого бензола. Смесь нагревалась при 70—75° в течение 10 час., и выпавший осадок хлоргидрата исходного пиперидола отфильтрован (5,1 *г*). Кристаллический остаток после отгонки бензола и избытка хлорида в вакууме перекристаллизован из бензина, и при этом получено 4,6 *г* (80%) α-формы 1-(γ,γ-диметилаллил)-2,5-диметил-4-пиперидола (IV) с т. пл. 80—81°

Найдено %: N 7,27; 7,30
$C_{12}H_{23}ON$. Вычислено %: N 7,10

Хлоргидрат плавится при 192—192,5° (из смеси спирта с эфиром)

Найдено %: N 6,20; 6,21; Cl 14,93; 14,97
$C_{12}H_{24}ONCl$. Вычислено %: N 5,99 Cl 15,16

П и к р а т — желтые игольчатые кристаллы с т. пл. 151—152° (из спирта)

Найдено %: N 13,03; 12,96
$C_{18}H_{26}O_8N_4$. Вычислено %: N 13,14

1-(5-Метилгексадиен-2,4-ил)-2,5-диметил-4-пиперидол (V). 3,9 *г* α-формы 2,5-диметил-4-пиперидола растворено при нагревании на водяной бане в 60 *мл* сухого бензола, и к горячему раствору прибавлено по каплям 2,4 *г* 1-хлор-5-метилгексадиена-2,4 (т. кип. 63—75° (11 *мм*); n_D^{20} 1,5090) [8] в 10 *мл* сухого бензола. Смесь нагревалась при 70—75° в течение 4 час. и оставлена на ночь. Выпавший хлоргидрат отфильтрован, бензол отогнан в вакууме, а остаток растворен в сухом эфире для полного удаления хлоргидрата. После отгонки эфира продукт реакции перегнан в вакууме и при этом получено 2 *г* (60%) α-формы 1-(5-метилгексадиен-2,4-ил)-2,5-диметил-4-пиперидола (V) в виде густой жидкости с т. кип. 136—138° (1 *мм*); n_D^{20} 1,5230. Продукт при стоянии закристаллизовался и после перекристаллизации из бензина плавился при 83—84°

Найдено %: N 6,24; 6,05
$C_{14}H_{25}ON$. Вычислено %: N 6,26

П и к р а т плавится при 188—189°

Найдено %: N 12,33; 12,45
$C_{20}H_{28}O_8N_4$. Вычислено %: N 12,36

1-(3-Хлор-5-метилгексадиен-2,4-ил)-2,5-диметил-4-пиперидол (VI). К раствору 6,5 *г* α-формы 2,5-диметил-4-пиперидола в 140 *мл* сухого диоксана прибавлен раствор 4,5 *г* 1,3-дихлор-5-метилгексадиена-2,4 [т. кип. 70° (8 *мм*); n_D^{20} 1,5080] [9] в 10 *мл* сухого диоксана. Реакционная смесь нагревалась на кипящей водяной бане в течение 8 час. Выпавший хлоргидрат исходного пиперидола отфильтрован, диоксан отогнан в вакууме, остаток растворен в воде и после подкисления обработан эфиром (для удаления избытка дихлорида). Кислый водный раствор насыщен поташом, выделившееся основание извлечено эфиром, высушено поташом и перегнано в вакууме. Получено 5,15 *г* (73%) α-формы 1-(3-хлор-5-метилгексадиен-2,4-ил)-2,5-диметил-4-пиперидола (VI) в виде густой жидкости с т. кип. 146—149° (0,05 *мм*); n_D^{20} 1,5190

Найдено %: N 5,47; 5,44
$C_{14}H_{24}ONCl$. Вычислено %: N 5,43

Бензойный эфир 1-аллил-2,5-диметил-4-пиперидола (VII). К раствору 3,4 *г* α-формы 1-аллил-2,5-диметил-4-пиперидола [т. кип. 109—110° (7 *мм*)] в 10 *мл* сухого пиридина прибавлено 2,9 *г* хлористого бензоила, и смесь нагревалась при 95—105° 3 час. После охлаждения прибавлено еще 2,9 *г* хлористого бензоила, и смесь нагревалась при 95—105° 2 час. Выпавший осадок отфильтрован, промыт пиридином, затем эфиром. После трех перекристаллизаций из смеси абсолютного спирта с эфиром получено 3,1 *г* (~50% от теорет.) чистого хлоргидрата бензойного эфира α-формы 1-аллил-2,5-диметил-4-пиперидола с т. пл. 219—220°

Найдено %: N 4,27; 4,16; Cl 11,36; 11,46
$C_{17}H_{24}O_2NCl$. Вычислено %: N 4,52; Cl 11,44

Обработкой этого хлоргидрата содой было получено свободное основание бензоата (VII) в виде густой жидкости с т. кип. 161—164° (2,5 *мм*); n_D^{20} 1,5200; d_4^{20} 1,0348; найдено *MR* 80,31; вычислено *MR* 80,03

Найдено %: N 4,92; 4,86
$C_{17}H_{23}O_2N$. Вычислено %: N 5,12

Фенилуксусный эфир 1-аллил-2,5-диметил-4-пиперидола (VIII). Смесь 1,7 *г* α-формы 1-аллил-2,5-диметил-4-пиперидола, 2 *г* хлорангидрида

фенилуксусной кислоты, 10 *мл* сухого бензола и 0,12 *г* магниевых стружек нагревалась при 90° в течение 10 час. Магний отделен, продукт реакции превращен в основание и извлечен эфиром. После перегонки в вакууме получено 1,28 *г* фенилуксусного эфира α-формы 1-аллил-2,5-диметил-4-пиперидола в виде густой жидкости с т. кип. 157—158° (2 *мм*); n_D^{20} 1,5110; d_4^{20} 1,0089; найдено *MR* 85,34; вычислено *MR* 84,65

Найдено %: N 4,99; 5,14
$C_{18}H_{25}O_2N$. Вычислено %: N 4,87

Хлоргидрат плавится при 157—158° (из смеси спирта с эфиром)

Найдено %: N 4,39; 4,06; Cl 10,64; 10,73
$C_{18}H_{26}O_2NCl$. Вычислено %: N 4,33; Cl 10,95

Феноксиуксусный эфир 1-аллил-2,5-диметил-4-пиперидола (IX). Смесь 3,38 *г* α-формы 1-аллил-2,5-диметил-4-пиперидола, 3,78 *г* хлорангидрида феноксиуксусной кислоты, 20 *мл* сухого бензола и 0,24 *г* магниевых стружек нагревалась при 90° 9 час. Выпавший осадок отфильтрован. После перекристаллизации из смеси абсолютного спирта с эфиром получено 4,05 *г* (~60%) хлоргидрата феноксиуксусного эфира α-формы 1-аллил-2,5-диметил-4-пиперидола с т. пл. 184—185°

Найдено %: N 4,10; 4,48; Cl 10,91; 10,79
$C_{18}H_{26}O_3NCl$. Вычислено %: N 4,12; Cl 10,45

Коричный эфир 1-аллил-2,5-диметил-4-пиперидола (X). Смесь 1,69 *г* α-формы 1-аллил-2,5-диметил-4-пиперидола, 4,17 *г* хлорангидрида коричной кислоты и 10 *мл* сухого пиридина нагревалась при 95—105° 6 час. Продукт реакции высажен абсолютным эфиром, перекристаллизован из смеси спирта с эфиром, затем из бензола, и при этом получено 2.7 *г* хлоргидрата коричного эфира α-формы 1-аллил-2,5-диметил-4-пиперидола с т. пл. 195—197°

Найдено %: N 4,29; 4,22; Cl 10,95; 10,74
$C_{19}H_{26}O_2NCl$. Вычислено %: N 4,17; Cl 10,56

Гидрокоричный эфир 1-аллил-2,5-диметил-4-пиперидола (XI). Смесь 1,7 *г* α-формы 1-аллил-2,5-диметил-4-пиперидола, 3,4 *г* хлорангидрида гидрокоричной кислоты, 10 *мл* сухого бензола и 0,12 *г* магниевых стружек нагревалась при 90—95° 10 час. Магний отделен, бензол отогнан, продукт реакции обработан раствором соды и извлечен эфиром. После перегонки в вакууме получено 2 *г* гидрокоричного эфира α-формы 1-аллил-2,5-диметил-4-пиперидола в виде густой жидкости с т. кип. 166—169° (2 *мм*); n_D^{20} 1,5145; d_4^{20} 1,0140; найдено *MR* 89,56; вычислено *MR* 89,27

Найдено %: N 4,78; 4,57
$C_{19}H_{27}O_2N$. Вычислено: %: N 4,65

Хлоргидрат плавится при 118—120° (из бензола)

Найдено %: N 4,11; 4,19; Cl 10,91; 11,00
$C_{19}H_{28}O_2NCl$. Вычислено %: N 4,15; Cl 10,52

Бензойный эфир 1-кротил-2,5-диметил-4-пиперидола (XII). К раствору 4,6 *г* α-формы 1-кротил-2,5-диметил-4-пиперидола (т. пл. 91°) в 15 *мл* пиридина прибавлено 5 *г* хлористого бензоила. Реакционная смесь нагревалась при 100—110° 2 час. На другой день пиридин и избыток хлорангидрида отогнаны в вакууме, остаток растворен в воде, водный раствор экстрагирован эфиром, насыщен содой, а выделившееся основание извлечено эфиром. После перегонки в вакууме получено 5,9 *г* (~82%) бензойного эфира α-формы 1-кротил-2,5-диметил-4-пиперидола в виде густой жидкости с т. кип. 140—145° (1 *мм*); n_D^{20} 1,5195; d_4^{20} 1.027; найдено *MR* 84,01; вычислено *MR* 84,65.

Основание превращено в хлоргидрат и после перекристаллизации из смеси спирта с эфиром получены блестящие игольчатые кристаллы с т. пл. 116—118°

Найдено %: N 4,55; 4,42; Cl 10,47; 10,61
$C_{18}H_{26}O_2NCl$. Вычислено %: N 4,32; Cl 10,98

Пропионовый эфир 1-кротил-2,5-диметил-4-пиперидола (XIII). Смесь 5,5 *г* α-формы 1-кротил-2,5-диметил-4-пиперидола (т. пл. 90—91°), 3,37 *г* хлорангидрида пропионовой кислоты и 15 *мл* сухого пиридина нагревалась при 80° 2,5 часа. После обычной обработки продукта, реакции и перегонки выделенного основания в вакууме получено 1,5 *г* пропионового эфира α-формы 1-кротил-2,5-диметил-4-пиперидола с т. кип. 113° (3 *мм*); n_D^{20} 1,4678; d_4^{20} 0,968; найдено *MR* 69,20; вычислено *MR* 69,77

Найдено %: N 5,64; 5,90
$C_{14}H_{25}O_2N$. Вычислено %: N 5,58

Хлоргидрат плавится при 204—205° (из смеси спирта с эфиром)

Найдено %: Cl 13,37; 13,30
$C_{14}H_{26}O_2NCl$. Вычислено %: Cl 12,89

Уксусный эфир 1-кротил-2,5-диметил-4-пиперидола (XIV). Смесь 1,9 *г* α-формы 1-кротил-2,5-диметил-4-пиперидола (т. пл. 90—91°) и 11 *г* свежеперегнанного уксусного ангидрида в присутствии капли концентрированной серной кислоты нагревалась на кипящей водяной бане 6 час. После обычной обработки и перегонки выделенного основания в вакууме получено 1,8 *г* (75%) уксусного эфира α-формы 1-кротил-2,5-диметил-4-пиперидола с т. кип. 88—89° (1,5 *мм*); n_D^{20} 1,4660; d_4^{20} 0,9608; найдено *MR* 65,65; вычислено *MR* 65,15

Найдено %: N 6,29; 6,37
$C_{13}H_{23}O_2N$. Вычислено %: N 6,22

Хлоргидрат плавится при 199—200° (из абсолютного спирта)

Найдено %: Cl 13,97; 14,08
$C_{13}H_{24}O_2NCl$. Вычислено %: Cl 13,57

Бензойный эфир 1-(γ,γ-диметилаллил)-2,5-диметил-4-пиперидола (XV). Смесь 1,97 *г* α-формы 1-(γ,γ-диметилаллил)-2,5-диметил-4-пиперидола (т. пл. 80—81°), 10 *мл* сухого пиридина и 2,23 *г* хлористого бензоила нагревалась на кипящей водяной бане 1,5 часа. После охлаждения прибавлено еще 2 *г* хлористого бензоила, и смесь снова нагревалась при 95—105° 2 часа. На другой день продукт реакции осажден абсолютным эфиром, отфильтрован, промыт эфиром и дважды перекристаллизован из бензола. Получено 2,53 *г* (~75%) чистого хлоргидрата α-формы 1-(γ,γ-диметилаллил)-2,5-диметил-4-пиперидола с т. пл. 182—183°

Найдено %: N 4,35; 4,47; Cl 10,51; 10,77
$C_{19}H_{28}O_2NCl$. Вычислено %: N 4,15; Cl 10,49

Действием соды из этого хлоргидрата было выделено свободное основание бензоата в виде густой жидкости с т. кип. 169° (2 *мм*); n_D^{20} 1,5210

Найдено %: N 4,75; 4,77
$C_{19}H_{27}O_2N$. Вычислено %: N 4,65

Фенилуксусный эфир 1-(γ,γ-диметилаллил)-2,5-диметил-4-пиперидола (XVI). Смесь 2,46 *г* α-формы 1-(γ,γ-диметилаллил)-2,5-диметил-4-пиперидола (т. пл. 80—81°), 25 *мл* бензола и 2,5 *г* хлорангидрида фенилуксусной кислоты в присутствии 0,15 *г* магниевых стружек нагревалась при 85—90° 5 час. Выпавший осадок отфильтрован, промыт бензолом, затем эфиром.

После трехкратной перекристаллизации из бензола получено 2,3 *г* чистого хлоргидрата фенилуксусного эфира α-формы 1-(γ, γ-диметилаллил)-2,5-диметил-4-пиперидола с т. пл. 148—150°

Найдено %: N 4,07; 4,27; Cl 10,50; 10,53
$C_{20}H_{30}O_2NCl$. Вычислено %: N 3,98; Cl 10,09

Фенилуксусный эфир в виде основания представляет собой густую жидкость с т. кип. 181—184° (2 *мм*); n_D^{20} 1,5123

Найдено %: N 4,56; 4,59
$C_{20}H_{29}O_2N$. Вычислено %: N 4,44

Коричный эфир 1-(γ,γ-диметилаллил)-2,5-диметил-4-пиперидола (XVII). К раствору 1,97 *г* α-формы 1-(γ,γ-диметилаллил)-2,5-диметил-4-пиперидола (т. пл. 79—80°) в 11 *мл* сухого пиридина прибавлено 4,16 *г* хлорангидрида коричной кислоты. Смесь нагревалась при 100—105° 6 час. Продукт реакции осажден эфиром, отфильтрован и промыт эфиром. После перекристаллизации из бензола, а затем из смеси спирта с эфиром получено 2,9 *г* чистого хлоргидрата коричного эфира α-формы 1-(γ,γ-диметилаллил)-2,5-диметил-4-пиперидола с т. пл. 146—147°

Найдено %: N 3,91; 3,97; Cl 9,77; 10,06
$C_{21}H_{30}O_2NCl$. Вычислено %: N 3,85; Cl 9,76

Коричный эфир в виде основания представляет собой густую жидкость т. кип. 205—207° (2 *мм*)

Найдено %: N 4,83; 4,85
$C_{21}H_{29}O_2N$. Вычислено %: N 4,28

Бензойный эфир 1-(5-метилгексадиен-2,4-ил)-2,5-диметил-4-пиперидола (XVIII). 3,55 *г* α-формы 1-(5-метилгексадиен-2,4-ил)-2,5-диметил-4-пиперидола (т. пл. 83—84°) растворено в 10 *мл* сухого пиридина, и к раствору прибавлено 3,7 *г* хлористого бензоила. Затем смесь нагревалась при 110—120° в течение 3 час. Пиридин и избыток хлорангидрида удалены в вакууме, остаток растворен в воде, экстрагирован эфиром, обработан содой, а выделившееся основание извлечено эфиром. После отгонки эфира затвердевший остаток дважды перекристаллизован из бензина, и при этом получено 2,5 *г* (50%) бензойного эфира α-формы 1-(5-метилгексадиен-2,4-ил)-2,5-диметил-4-пиперидола с т. пл. 59—60°

Найдено %: N 4,30; 4,24
$C_{21}H_{29}O_2N$. Вычислено %: N 4,33

Хлоргидрат плавится при 173—174° (из спирта)

Найдено %: Cl 9,88; 10,02
$C_{21}H_{30}O_2NCl$. Вычислено %: Cl 9,76

Бензойный эфир 1-(3-хлор-5-метилгексадиен-2,4-ил)-2,5-диметил-4-пиперидола (XIX). Смесь 3,25 *г* α-формы 1-(3-хлор-5-метилгексадиен-2,4-ил)-2,5-диметил-4-пиперидола, 2,6 *г* хлористого бензоила и 15 *мл* пиридина нагревалась на кипящей водяной бане 5 час. После обычной обработки продукта реакции и перегонки выделенного основания в вакууме получено 1,7 *г* бензойного эфира α-формы 1-(3-хлор-5-метилгексадиен-2,4-ил)-2,5-диметил-4-пиперидола с т. кип. 170—180° (0,5 *мм*); n_D^{20} 1,5280

Найдено %: N 3,85; 4,14
$C_{21}H_{28}O_2NCl$. Вычислено %: N 3,87

Хлоргидрат этого бензоата представляет собой некристаллизующееся масло.

ВЫВОДЫ

1. Взаимодействием α-формы 2,5-диметил-4-пиперидола с галоидопроизводными аллильного типа синтезированы с высоким выходом (выше 80%) соответствующие 1-алкенил-(алкадиенил)-2,5-диметил-4-пиперидолы (I—VI).

2. Этерификацией пиперидолов (I—VI) хлорангидридами кислот получены их сложные эфиры (VII—XIX), которые были подвергнуты фармакологическому испытанию на поверхностную анестезию. Из испытанных соединений пропионовый и уксусный эфиры 1-кротил-2,5-диметил-4-пиперидола (XIII) и (XIV) показали очень слабую активность, а все остальные эфиры обладают высокой анестезирующей активностью при сравнительно невысокой токсичности.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского

и

Кафедра органической химии
Казахского государственного университета
им. С. М. Кирова

Поступило
20. XI. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Н. Назаров, Д. В. Соколов и В. Н. Ракчеева, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1954, 80.
2. И. Н. Назаров и В. А. Руденко, Ж. общ. химии 22, 829 (1952).
3. И. Н. Назаров, Е. М. Черкасова, Н. С. Простаков и Н. И. Швецов, Ж. общ. химии 25, 2245 (1955).
4. И. Н. Назаров, А. Ш. Шарифканов и К. Ф. Данилова, Ж. общ. химии 27, 1693 (1957).
5. W. G. Young, U. S. Wimstein, J. Amer. Chem. Soc. 57, 2013 (1935); А. А. Петров, Ж. общ. химии 11, 713 (1941).
6. W. H. Carothers, G. J. Berchet and A. M. Collins J. Amer. Chem. Soc. 54, 4066 (1932).
7. И. Н. Назаров и И. Н. Азербаев, Ж. общ. химии 3, 414 (1948).
8. И. Н. Назаров и Л. Б. Фишер, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1948, 312.
9. И. Н. Назаров и сотр., Ж. общ. химии, сб. статей, т. 2, 913 (1953).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 6

Я. Л. ГОЛЬДФАРБ и В. К. ЗВОРЫКИНА

ИЗУЧЕНИЕ N-ОКИСЕЙ НЕКОТОРЫХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ ОСНОВАНИЙ

СООБЩЕНИЕ 1. О ПОЛУЧЕНИИ И СВОЙСТВАХ N-ОКИСЕЙ НИКОТИНА

Никотин как двутретичное основание может давать при окислении окиси трех типов:

(I) Pl-N-окись никотина (II) Py-N-окись никотина (III) Py,Pl-N-диокись никотина

Работы по окислению никотина начались еще в конце прошлого столетия, но все они, почти исключительно, касаются соединений первого типа. В 1891 г. Пиннер и Вольфенштейн [1], окисляя никотин перекисью водорода, выделили соединение состава $C_{10}H_{14}N_2O$, не содержащее карбонильной и спиртовой групп, названное ими оксиникотином. При изучении свойств оксиникотина были получены два новых соединения того же элементарного состава — одно с карбонильным, другое с некарбонильным кислородом. Авторы предложили следующую схему их образования:

HCl, 140° → CHCH$_2$CH$_2$CHO, NHCH$_3$ (IV)

нагревание, 200° → NHCH$_3$ (V)

(I)

Относительно оксиникотина (I) Пиннер сделал предположение, что он является «полимером» альдегида, так как не дает реакций на карбонильную группу, но превращается в альдегид [псевдооксиникотин (IV)] при нагревании с кислотой. Несколько позднее (1901 г.) Ауербах и Вольфенштейн [2] на основании своих работ по окислению перекисью водорода N-метилпиперидина установили истинное строение оксинико-

тина и предложили для него формулу с N-окисной группировкой в пирролидиновом кольце:

N $-CH_3$
Ö
N

Авторы также показали, что кислород легко элиминируется сернистым ангидридом и двуокисью азота.

Изучая действие уксусного ангидрида на N-окиси алкалоидов, Полоновские [3] получили из оксиникотина Пиннера (I) норникотин (VI); по их представлениям реакция идет согласно схеме:

N $-CH_3$ $\xrightarrow{(CH_3CO)_2O}$ N $-COCH_3$, OCH_3, $OOCCH_3$ → NH

(I) (VI)

В 1948 г. появилось краткое сообщение Вейля [4] о фотохимическом окислении никотина в присутствии метиленовой синей. Автор выделил желтое вязкое масло элементарного состава $C_{10}H_{14}N_2O_2$; им было высказано предположение, что действие окислителя направлено на $>N-CH_3$-группу пирролидинового кольца, так как в этих условиях сам N-метилпирролидин легко окисляется, в то время как различные 3-замещенные производные пиридина в реакцию фотохимического окисления не вступают. Вейль предложил следующую схему реакции:

1) $C_{10}H_{14}N_2 + MB \xrightarrow{\text{свет}} C_{10}H_{12}N_2 + MB(H_2)$;

2) $MB(H_2) + O_2 \rightarrow MB + H_2O_2$;

3) $C_{10}H_{14}N_2 + H_2O_2 \rightarrow C_{10}H_{14}N_2O_2$,

но не привел никаких доказательств строения полученного продукта, не дал для него констант и не охарактеризовал его соответствующими производными. В 1950 г. Хайнс и Эйзнер [5] повторили работу Пиннера и показали, что псевдооксиникотин (IV) является не альдегидом, как это предполагал Пиннер, а 3-пиридил-3-метиламинопропилкетоном (VII), что и доказали встречным синтезом из 1-метил-3-никотиноил-2-пирролидона:

N $-CH_3$ $\xrightarrow[140^\circ]{HCl}$
↓
O

(I)
оксиникотин
Пиннера

$-COCH_2CH_2NHCH_3$
(псевдооксиникотин Пиннера)
(VII) 3-пиридил-3-метиламинопропилкетон

$-CO-H_2C-CH_2$
OC CH_2
$N-CH_3$
HCl

1-метил-3-никотиноил-2-пирролидон

В том же году Рейберг и Харлан [6] выяснили истинное строение „никотона" Пиннера и установили, что это соединение содержит не пятичленное фурановое (V), а шестичленное оксазиновое кольцо (VIII), и подтвердили это исследованием ультрафиолетовых спектров поглощения

N — CH_3 (N→O) $\xrightarrow[\Delta]{200°}$ N — CH_3 (O) $\xrightarrow{HCl}$ — $COCH_2CH_2CH_2NHCH_3$

(I) «оксиникотин» (VIII) 2-метил-6-(3-пиридил) тетрагидро-1,2-оксазин

В 1954 г. Вада и сотрудники [7] изучали расщепление никотина бактериями почвы и предложили следующую схему этого процесса, считая, что оксиникотин является первым промежуточным продуктом реакции

N — CH_3 ⟶ N — CH_3 (N→O)

— $COCH_2CH_2CH_2NHCH_3$ → — $COCH_2CH_2COOH$

В последующих работах 1955 г. Франкенбург и сотрудники [8] выделили оксиникотин и продукты его дальнейшего распада (3-пиридилпропилкетон, амид и метиламид никотиновой кислоты) при ферментативном распаде табака и дали метод выделения и количественного определения оксиникотина в табачных экстрактах. Относительно свойств оксиникотина или Pl-N-окиси никотина (I) в литературе отмечается, что он может быть выделен в твердом виде при длительном стоянии полученного после реакции масла в вакуум-эксикаторе; Пиннер дает для него температуру разложения 150°. Другие авторы констант для твердого продукта не приводят. Обычно, для дальнейших реакций его применяют в виде масла, а при выделении характеризуют в виде пикрата. Для пикрата приводятся разные температуры плавления. Пиннер дает т. пл. 154—158° [1]; в более поздних работах приводятся температуры плавления от 167 до 175° [8]. В работах 1955 г., как стандарт для сравнения, принимается пикрат с т. пл. 168° [8]; Py-N-окись никотина (II) и Pl,Py-диокись никотина (III) до настоящего момента описаны не были.

При изучении реакции окисления никотина нам удалось получить в кристаллическом виде все три возможные его N-окиси (I, II, III). Pl-N-окись никотина, полученная в условиях Пиннера [1], была переведена в хлоргидрат (т. пл. 176,5—178°) и при разложении последнего было выделено кристаллическое основание. После перекристаллизации его из ацетона и просушивания в вакууме при 100° получены бесцветные иглы с т. пл. 172—173°. Пикрат, как из хлоргидрата, так и из основания, имел т. пл. 168°.

Для синтеза Pl, Py-диокиси никотина (III) нами были выбраны условия, описанные в работах японских химиков [9]: окисление 30%-ной

H_2O_2 в ледяной уксусной кислоте. Непосредственно из продукта реакции диокись была осаждена ацетоном в виде соединения с одной молекулой H_2O_2. После очистки через хлоргидрат были выделены кристаллы Pl, Py-диокиси никотина с т. пл. 78°, содержащие 2 молекулы воды; после просушивания их в вакууме при 100° безводное основание имело т. пл. 183°. Пикрат как из основания, так и из хлоргидрата имел т. пл. 238—239° и оказался монопикратом. При обработке Pl,Py-диокиси никотина сернистым ангидридом в спиртовом растворе произошло элиминирование одного атома кислорода с образованием Py-N-окиси никотина (II). Это соединение удалось перегнать в вакууме; после перекристаллизации его из смеси серного и петролейного эфиров были получены кристаллы с т. пл. 52°.

Кроме Py-N-окиси никотина из реакционного продукта при осаждении ацетоном было выделено второе вещество, содержащее серу, по анализу соответствующее моносульфату моноокиси с одной молекулой ацетона. В литературе имеются указания на возможность образования из N-окисей подобных соединений ацетона [10]

$$\begin{matrix} -O & & CH_3 \\ & \rangle C \langle & \\ -O & & CH_3 \end{matrix}$$

Строение его пока еще окончательно не установлено. При восстановлении Pl,Py-диокиси никотина (III) и Py-N-окиси никотина (II) цинком в кислой среде как в первом, так и во втором случае получился никотин

О строении синтезированных нами N-окисей, как это видно из схемы, можно судить на основании их свойств и методов их получения. Известно [11], что при действии сернистого ангидрида на N-окиси легко элиминируется кислород N-окисей жирных аминов и гидрированных гетероциклов и сохраняется N-окисная связь ароматических систем. Поэтому элиминирование одного кислорода диокиси (III) при обработке сернистым ангидридом в спиртовом растворе подтверждает наличие N-окисной связи в пирролидиновом кольце. Образование из диокиси (III) моноокиси (II), отличной от оксиникотина Пиннера (I), доказывает присутствие кислорода в пиридиновом кольце. Образование никотина при восстановлении как диокиси (III), так и моноокиси (II) служит доказательством наличия неразомкнутого пиридинового и пирролидинового кольца в продуктах окисления (III) и (II). Дополнительным доводом являются также значения pH, определенные нами для всех трех оснований N-окисей, дающие четкую картину нарастания основности от слабо кислой, почти нейтраль-

ной, Pl,Py-диокиси (III) к сильно щелочной—Py-N-окиси (II)

(III) pH 6,5—7 (I) pH 7,5 (II) pH ~ 9

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение дихлоргидрата Pl-N-окиси никотина [1]. Реакция окисления была проведена в условиях, описанных Пиннером с 3%-ной H_2O_2. 10 *г* масла, оставшегося после отгонки растворителя в вакууме, было обработано спиртом, насыщенным HCl и абсолютным эфиром. Хлоргидрат, выпавший сначала в виде масла, через два дня закристаллизовался. Осадок довольно гигроскопичен, он был быстро отфильтрован, промыт небольшим количеством спирта и абсолютного эфира и высушен в вакууме при 70°; температура плавления хлоргидрата 176,5—178° (с разложением); получено 11,5 *г* (81%).

Найдено %: Cl 28,68; 28,24
$C_{10}H_{16}N_2Cl_2O$. Вычислено %: Cl 28,29

Пикрат, полученный из хлоргидрата, расплавился при 168° [8].

Выделение из хлоргидрата основания Pl-N-окиси никотина. 3 г хлоргидрата были растворены в 15 *мл* воды, и раствор насыщен поташом. Выделившийся на поверхности слой светло-желтого масла отделен, раствор проэкстрагирован изобутиловым спиртом, экстракты присоединены к маслу и высушены поташом. Изобутиловый спирт отогнан в вакууме, остаток перекристаллизован из ацетона и высушен в вакууме при 100°. Получено 1,57 *г* (74%) основания Pl-N-окиси никотина с т. пл. 172—173° (в запаянном капилляре). Чистое основание кристаллизуется в бесцветных длинных иглах, не имеет запаха и очень медленно расплывается на воздухе.

Найдено %: C 67,48; 67,31; H 7,95; 7,90; N 15,75; 15,81
$C_{10}H_{14}N_2O$. Вычислено %: C 67,36; H 8,00; N 15,69

Пикрат, полученный из основания, расплавился при 168°; pH Pl-N-окиси никотина 7,5 (в 0,01 *N* растворе по Михаэлису).

Получение Pl, Py-диокиси никотина. 50 *г* никотина добавлено постепенно к 200 *мл* 30%-ной H_2O_2 в 1200 *мл* ледяной уксусной кислоты. Полученный раствор нагревался 20 час. при 65—70°. Уксусная кислота была отогнана в вакууме при 40—50°, остаток обработан абсолютным спиртом и бензолом с последующей отгонкой растворителя в вакууме. Эта операция повторена 3 раза. Осталось желтое прозрачное масло. Из небольшой пробы получен пикрат с т. пл. 230—233°. Проба смешения с пикратом никотина (с т. пл. 218—219°) расплавилась при 202—204°. При растворении масла в абсолютном метиловом спирте и осаждении ацетоном было выделено небольшое количество желтого аморфного вещества; оно не имело определенной температуры плавления и постепенно разлагалось в пределах от 80 до 140°. Для анализа полученный продукт был высушен в вакууме до постоянного веса при 40—50° (4 *мм*); его элементарный состав соответствует формуле $C_{10}H_{16}N_2O_3$ и довольно близко подходит к диокиси никотина с молекулой H_2O_2. Это соединение выделяет йод из кислого раствора KJ

Найдено %: C 53,72; 53,63; H 6,61; 6,65; N 11,64; 11,65
$C_{10}H_{16}N_2O_3$. Вычислено %: C 52,63; H 7,01; N 12,28

Выделение Pl, Py-диокиси никотина в виде дихлоргидрата. Масло, полученное в описанном выше опыте, было растворено в 150 *мл* абсолютного этилового спирта и осаждено спиртом, насыщенным HCl. Выпавший осадок был отфильтрован, промыт небольшим количеством абсолютного спирта и эфира и высушен в вакуум-эксикаторе. Получено 28,7 *г* вещества с т. пл. 187—188° (I). В результате осаждения фильтрата абсолютным эфиром получено еще 27,5 *г* хлоргидрата с т. пл. 183—185° (II). При дальнейшем добавлении эфира выпадало масло, пропитанное кристаллами, из которого можно получить еще некоторое количество хлоргидрата с т. пл. 180—182° (III). При перекристаллизации из спирта II и III фракции кристаллов температура плавления повышается до 188°. Выход дихлоргидрата 70—75%.

Пикрат, полученный из хлоргидрата с т. пл. 188°, имеет т. пл. 239—240°; смешанная проба его с пикратом, полученным из первоначального масла (т. пл. 233°), расплавилась при 237—238°. Из маточного раствора. после отделения фракции III кристаллов хлоргидрата, были получены два пикрата с т. пл. 230—232° и 166—167°. Последний пикрат соответствует пикрату Pl-N-окиси никотина. Смешанная проба его с чистым образцом (т. пл. 168°) расплавилась при 167—168.

Анализ хлоргидрата с т. пл. 188°

Найдено %: C 44,63; 44,87; H 6,03; 6,09; Cl 26,61; 26,31
$C_{10}H_{16}N_2Cl_2O_2$. Вычислено %: C 44,94; H 6,00; Cl 26,59

Анализ пикрата с т. пл. 239—240°

Найдено %: C 45,35; 45,38; H 4,06; 4,08; N 16,23
$C_{16}H_{17}N_5O_9$. Вычислено %: C 45,15; H 4,02; N 16,55

Получение ртутного комплекса Pl, Py-диокиси никотина. К водному раствору дихлоргидрата добавлен насыщенный раствор $HgCl_2$. Выпавший белый кристаллический осадок ртутного производного был перекристаллизован из воды и высушен при 75—80°. Получены длинные бесцветные иглы с т. пл. 155—156°

Найдено %: C 11,88; 11,95; H 1,48; 1,51
$C_{10}H_{14}N_2O_3 3HgCl_2$. Вычислено %: C 11,89; H 1,30

Выделение основания Pl, Py-диокиси никотина из дихлоргидрата. Опыт проведен в тех же условиях, как в случае Pl-N-окиси никотина. После отгонки изобутилового спирта и обработки ацетоном из 10,3 *г* хлоргидрата получено 6,6 *г* кристаллического основания (75,5%). Перекристаллизованное из ацетона и высушенное в вакуум-эксикаторе основание представляет собой кристаллогидрат с двумя молекулами воды и имеет т. пл. 78° (бесцветные иглы). При просушивании в вакууме при 100° температура плавления повышается до 183° (в запаянном капилляре). Потеря в весе составляет 15,65%, что соответствует двум молекулами H_2O.

Анализ основания Pl, Py-диокиси никотина с т. пл. 183°

Найдено %: C 60,97; 61,11; H 7,41; 7,32; N 14,58; 14,48
$C_{10}H_{14}N_2O_2$. Вычислено %: C 61,85; H 7,21; N 14,43

Пикрат, полученный из основания, как с т. пл. 78°, так и с т. пл. 183°, расплавился при 238—239° и не дал депрессии при плавлении в смеси с пикратом, полученными из хлоргидрата. pH Pl, Py-диокиси никотина 6,5—7 (в 0,01 *N* растворе по Михаэлису).

Восстановление дихлоргидрата Pl, Py-диокиси никотина. 2 *г* хлоргидрата диокиси восстановлено цинком в 12%-ной соляной кислоте при 20—25°. После подщелачивания раствора никотин извлечен эфиром; вес его 1,16 *г*. Из пробы получен пикрат с т. пл. 207—208°; после пере-

кристаллизации т. пл. 218—219°. Смешанная проба с пикратом чистого образца никотина (т. пл. 218—219°) расплавилась при той же температуре.

Получение Py-N-окиси никотина. 50 *г* Pl, Py-диокиси никотина, полученной в условиях предыдущего опыта, в виде масла (без дальнейшей очистки) было растворено в 200 *мл* абсолютного этилового спирта и при охлаждении водой и льдом насыщено сернистым ангидридом и оставлено на 12 час. Избыток SO_2 был удален продуванием сухого воздуха, спирт отогнан в вакууме. В остатке получено масло. При многократной обработке его ацетоном выделено 10,6 *г* аморфного желтого продукта, который содержал серу, давал положительную реакцию на ионы SO_4'' и постепенно разлагался при нагревании с выделением газа; его элементарный состав $C_{13}H_{22}N_2SO_6$ соответствует молекуле моноокиси с молекулой H_2SO_4 и ацетона; строение его пока еще не установлено. Для анализа полученное соединение было дважды перерастворено в абсолютном метиловом спирте, осаждено ацетоном и высушено в вакууме при 45—50°. Оставшееся после отгонки ацетона некристаллизующееся масло было переведено в пикрат дробным осаждением пикриновой кислотой. В первой фракции пикрат выпал в виде масла, которое вскоре затвердело; его т. пл. 110—130°. При дальнейшем добавлении пикриновой кислоты, а также при упаривании маточного раствора получены пикраты с т. пл. 147—151° и 158—160° (62,1 *г*). После двух перекристаллизаций оба они оказались идентичными; их температура плавления повысилась до 161° и больше не изменилась (получено 44,5 *г*). Смешанная проба этого пикрата с пикратом Pl-N-окиси (т. пл. 168°) расплавилась при 143—147°.

Анализ серусодержащего продукта

Найдено %: C 46,32; 46,62; H 6,43; 6,59; S 9,35; 9,34
$C_{13}H_{22}N_2SO_6$. Вычислено %: C 46,70; H 6,71; S 9,62

Анализ пикрата с т. пл. 161°:

Найдено %: C 41,70; 41,68; H 3,23; 3,23; N 17,52; 17,57
$C_{22}H_{20}O_{15}N_8$. Вычислено %: C 41,51; H 3,19; N 17,61

Получение дихлоргидрата Py-N-окиси никотина из пикрата. 23,5 *г* пикрата с т. пл. 161° обработано несколько раз 12%-ной соляной кислотой. Выпавшая пикриновая кислота отфильтрована, солянокислый раствор проэкстрагирован эфиром, остаток после отгонки эфира присоединен к осадку. Получено 16,2 *г* пикриновой кислоты. Солянокислый раствор упарен в вакууме. Остаток (желтое масло) обработан несколько раз абсолютным спиртом с последующей отгонкой в вакууме. К остатку — маслу — добавлено 100 *мл* сухого ацетона. На другой день масло закристаллизовалось. Получено 7,85 *г* хлоргидрата (выход 84%) с т. пл. 187—188°. После перерастворения в метиловом спирте и осаждения ацетоном его температура плавления повысилась до 191—192°. Смешанная проба с дихлоргидратом Pl-N-окиси никотина (т. пл. 176,5 — 178°) расплавилась при 150—160°.

Анализ дихлоргидрата

Найдено %: C 47,95; 47,76; H 6,69; 6,55; N 11,31; 11,07; Cl 28,32
$C_{10}H_{16}N_2Cl_2O$. Вычислено %: C 47,81; H 6,38; N 11,15; Cl 28,29

Пикрат, полученный из хлоргидрата, имеет т. пл. 161°; смешанная проба с исходным пикратом расплавилась при той же температуре. Ртутный комплекс из хлоргидрата имеет т. пл. 175—176° (длинные бесцветные иглы)

Найдено %: C 15,45; 15,76; H 2,36: 2,39;
$C_{10}H_{14}N_2O \cdot 2HgCl_2 \cdot H_2O$. Вычислено %: C 15,89; H 2,12

Выделение основания Py-N-окиси никотина из дихлоргидрата. Опыт проведен в тех же условиях, как с Pl-N-окисью никотина. Осадок после отгонки изобутилового спирта растворен в ацетоне и отфильтрован

от небольшой мути. Ацетон отогнан и оставшееся светло-желтое масло (1 *г*) перегнано в вакууме; т. кип. 158—160° (1,5 *мм*). Из 1,7 *г* хлоргидрата получено 0,69 *г* основания. После перекристаллизации из смеси серного и петролейного эфира и просушивания в вакууме при 35° оно имело т. пл. 52° (бесцветные иглы)

Найдено %: C 67,28; 67,43; H 8,00; 7,91; N 15,61
$C_{10}H_{14}N_2O$. Вычислено %: C 67,36; H 8,00; N 15,69

Пикрат его имел т. пл. 161°; проба смешения с пикратом, полученным из хлоргидрата (т. пл. 161°), расплавилась при той же температуре. pH основания Py-N-окиси никотина ~9 (0,01 *N* раствор).

Восстановление Py-N-окиси никотина проведено в тех же условиях, как и диокиси. Из 0,5 *г* получено 0,31 *г* никотина; т. пл. пикрата 217—219°. Смешанная проба с чистым образцом (т. пл. 218—219°) расплавилась при 218—219°.

ВЫВОДЫ

1. При изучении реакции окисления никотина H_2O_2 получены в кристаллическом виде все три возможные N-окиси; из них Pl-Py-диокись никотина и Py-N-окись никотина ранее в литературе описаны не были.
2. Pl-Py-диокись никотина получена в виде кристаллогидрата с двумя молекулами воды и безводного основания, монопикрата, дихлоргидрата и ртутного комплекса.
3. Для Py-монοокиси никотина получены кристаллическое основание, дихлоргидрат, дипикрат и ртутное производное.
4. Для Pl-N-окиси никотина, полученной ранее Пиннером и известной в литературе под названием «оксиникотина», получен не описанный ранее хлоргидрат и выделено безводное основание.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
13. XII. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Pinner, R. Wolffenstein, Ber. 24, 61 (1891).
2. M. Auerbach, R. Wolffenstein, Ber. 34, 2411 (1901).
3. M. et M. Polonovski, Bull. Soc. chim. France 61, 4 (1927).
4. L. Weil, Science 107, 427 (1948).
5. P. Hains, A. Eisner, J. Amer. Chem. Soc. 72, 1719 (1950).
6. E. Reyburg, W. Harlan, J. Amer. Chem. Soc. 72, 1721 (1950).
7. E. Wada, J. Amer. Chem. Soc. 76, 155 (1954).
8. W. Frankenburg, A. Gotts'cho, J. Amer. Chem. Soc. 77, 5728 (1955).
9. E. Ochiai, J. Organ. Chem. 18, 534 (1953).
10. Н. К. Ушенко и Т. Е. Гориздра, Укр. хим. ж. 15, 296 (1949).
11. E. Ochiai, G. Kobayashi, J. Hasegawa, J. Pharm. Soc. Japan, 67, 101 (1947); Chem. Abstrs. 45, 9553 (1951).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 6

М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ, А. В. БОГДАНОВА, Г. И. ПЛОТНИКОВА и Е. В. ДУБРОВА

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

СООБЩЕНИЕ 3. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДИВИНИЛОВОГО ЭФИРА С ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТЫМ УГЛЕРОДОМ

В предыдущих сообщениях [1, 2] были описаны условия взаимодействия некоторых простых виниловых эфиров общей формулы $CH_2=CH-OR$ с четыреххлористым углеродом под влиянием различных реагентов и факторов, инициирующих реакцию по свободно-радикальному механизму. Оказалось, что на поведение простых виниловых эфиров в этой реакции существенное влияние оказывает алкоксильный радикал (OR), проявляющий неодинаковую реакционную способность в присутствии различных реагентов, распадающихся на свободные радикалы. Это положение было подтверждено также на примерах винилфенилового, винил-β-декалилового и винилциклогексилового эфиров [3].

В дивиниловом эфире, имеющем симметричное строение, радикал R является винильной группой, влияние которой в химических реакциях мало изучено. Нам казалось целесообразным исследовать условия взаимодействия дивинилового эфира с четыреххлористым углеродом и проследить избирательное отношение его к различным инициаторам в этой реакции, тем более что отношение дивинилового эфира к перекисям иное, чем отношение винилалкиловых эфиров [4]. Поведение дивинилового эфира в химических превращениях до сих пор сравнительно мало изучено. Кроме упомянутой работы [4] известно, что этот эфир гидрируется над платиной, реагирует с металлическим натрием и дает сополимерный продукт с малеиновым ангидридом [5]. Отмечено также, что полимеризация дивинилового эфира тормозится под влиянием щелочных реагентов [6, 7]. Шостаковский и Дуброва описали усовершенствованный ими способ получения дивинилового эфира из хлорекса, а также его гидролиз, присоединение к нему хлористого водорода, хлора и брома [8]. В этой работе на основании повышенной склонности к гидролизу выделенных α-хлор- и α,β-дихлорэфиров проводится аналогия между ними и α-хлор- и α, β-дихлор диалкиловыми эфирами, изученными ранее [9, 10].

Исследование свойств тетрахлорпропилалкиловых и тетрахлорпропилариловых эфиров [1, 2] показало, что эти соединения, вследствие подвижности α-хлора, также несколько напоминают по своей реакционной способности α-хлорэфиры. Однако наличие в молекуле их еще трех атомов хлора в γ-положении делает молекулу в нормальных условиях более стабильной, а все их превращения, связанные с нагреванием, неизбежно приводят к образованию производных β-дихлоракролеина. Представлялось также интересным сопоставление свойств ранее полученных нами [1, 2] тетрахлорпропилалкиловых эфиров со свойствами продуктов присоединения четыреххлористого углерода к дивиниловому эфиру.

Присоединение CCl_4 к дивиниловому эфиру проводили при нагревании в присутствии различных количеств перекиси бензоила, нитрила азоизомасляной кислоты, платины на угле, и под влиянием облучения ультрафиолетовым светом, брались также различные исходные отношения эфира и четыреххлористого углерода. Реакция дивинилового эфира с CCl_4 протекает ступенчато по уравнениям (а) и (б) и сопровождается образованием тетрахлорпропилвинилового (I) и бис-тетрахлорпропилового (II) эфиров

$$\text{а)}\; CH_2 = CH - O - CH = CH_2 + CCl_4 \rightarrow \underset{\text{(I)}}{CCl_3 - CH_2 - CHCl - O - CH = CH_2},$$

$$\text{б)}\; CCl_3 - CH_2 - CHCl - O - CH = CH_2 + CCl_4 \rightarrow$$
$$\rightarrow \underset{\text{(II)}}{CCl_3 - CH_2 - CHCl - O - CHCl - CH_2 - CCl_3}.$$

Соотношения получающихся продуктов зависят от отношения исходных реагентов, однако остановить реакцию в значительной степени на первой ступени не удается. Наряду с продуктами (I) и (II) образуется полимерный остаток, представляющий собой смесь продуктов присоединения CCl_4 к полимерным молекулам дивинилового эфира. Эффективными инициаторами в изучаемой реакции оказались перекись бензоила и нитрил азоизомасляной кислоты. В противоположность винилалкиловым эфирам дивиниловый эфир не присоединяет CCl_4 под влиянием платины на угле и ультрафиолетового света.

Строение тетрахлорпропилвинилового эфира (I) было доказано гидрированием и гидролизом, в результате которых были получены 1,3,3,3-тетрахлорпропилэтиловый эфир по уравнению (в) и дихлоракролеин, ацетальдегид и хлористый водород по уравнению (г)

$$\text{в)}\; \underset{\text{(I)}}{CCl_3 - CH_2 - CHCl - O - CH = CH_2} + H_2 \rightarrow CCl_3 - CH_2 - CHCl - O - CH_2 - CH_3.$$

$$\text{г)}\; CCl_3 - CH_2 - CHCl - O - CH = CH_2 + H_2O \rightarrow CCl_2 = CH - CHO + CH_3CHO + 2HCl.$$

Интересно отметить, что бис-(тетрахлор) пропиловый эфир (II) не гидролизовался при кипячении как с водой, так и с 2%-ной H_2SO_4; он не изменялся в этих условиях, являющихся жесткими для гидролиза как α-хлордиалкиловых, так и для тетрахлорпропилалкиловых эфиров. Такое поведение бис-(тетрахлор)пропилового эфира, по-видимому, объясняется симметричным строением его молекулы, обусловлавающим его устойчивость в этих условиях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение дивинилового эфира. Дивиниловый эфир получался по описанному ранее способу [8]. К смеси 100 *г* порошкообразного едкого кали и 15 *г* триэтаноламина при 160° и перемешивании медленно прибавлялось 40 *г* хлорекса. В ловушке собрано 12,5 *г* (65% от теорет.) дивинилового эфира, имевшего следующие константы: т. кип. 28—28,5°, n_D^{20} 1,3980. В литературе: т. кип. 28,3—28,5° (752 *мм*); n_D^{20} 1,3982 [8].

Взаимодействие дивинилового эфира с четыреххлористым углеродом. В колбу, снабженную термометром, мешалкой и обратным холодильником, соединенным со змеевиковой ловушкой, охлаждаемой до —25°, помещалась смесь дивинилового эфира, чертыреххлористого углерода и инициатора. При перемешивании реакционная смесь нагревалась до слабого кипения (68—84°) 3 час. После охлаждения ее избыток четыреххлористого углерода отгонялся, а остаток подвергался фракционированию в вакууме. Так, из

14 г дивинилового эфира, 49,0 г четыреххлористого углерода и 0,6 г нитрила азоизомасляной кислоты было получено 56,8 г бесцветного продукта-сырца, из которого выделены следующие фракции:

Фр. I, т. кип. 53—55° (3 *мм*); 7,7 *г*
Фр. II, т. кип. 127—130° (3 *мм*); 37,5 *г*
Остаток 8,1 *г*

Из фракции I выделен продукт, обладающий следующими константами: т. кип. 87,5° (23 *мм*); 93° (27,5 *мм*); 78,5° (14 *мм*); n_D^{20} 1,4849; d_4^{20} 1,3874; найдено: $MR = 46{,}24$; вычислено: MR для $C_5H_6OCl_4F$ 45,93

Найдено %: C 27,10; 26,73; H 2,63; 2,77
$C_5H_6OCl_4$. Вычислено %: C 26,81 H 2,70

Найдено M: 209,79; 209,40
$C_5H_6OCl_4$. Вычислено M: 223,93

Выделенный продукт по константам соответствует 1,3,3,3-тетрахлорпропилвиниловому эфиру (I). Выход 17,2% от теорет. Из фракции II выделен продукт со следующими константами: т. кип. 120,0—120,5° (0,5 *мм*); 133—133,5° (3,5 *мм*); n_D^{20} 1,5133; d_D^{20} 1,6133; найдено MR 70,41; вычислено для $C_6H_6OCl_8$ MR 70,49

Найдено %: C 19,63; 19,60; H 1,50; 1,53; Cl 74,38; 74,91
$C_6H_6OCl_8$. Вычислено %: C 19,07; H 1,60; Cl 75,09

Найдено M: 366,27; 373,20
$C_6H_6OCl_8$. Вычислено M: 377,76

Выделенный продукт представлял собой бис-(1,3,3,3-тетрахлор)пропиловый эфир (II); выход 50,0% от теорет. Результаты опытов, типичных для данных условий, приведены в таблице.

Гидрирование 1,3,3,3-тетрахлорпропилвинилового эфира (I). Уравнение в). 3,0 г тетрахлорпропилвинилового эфира в растворе 15 г диоксана подвергались гидрированию над платиной (по Адамсу) при комнатной температуре. В течение 5 час. поглотилось 330 *мл* водорода (теоретич. необходимо 340 *мл*). Разгонкой выделено 2,4 г 1,3,3,3-тетрахлорпропилэтилового эфира, имевшего следующие константы: т. кип. 85—86° (15 *мм*); n_D^{20} 1,4710; d_4^{20} 1,3480. В литературе: т. кип. 72,5° (8 *мм*); n_D^{20} 1,4700; d_4^{20} 1,3472 [1]

Таблица 1

Взаимодействие дивинилового эфира с CCl_4

№ опыта	Исходное молярное отношение дивинилового эфира к CCl_4	Количество инициатора в % к эфиру	Условия опыта	Выход тетрахлорпропилвинилового эфира в %	Выход бис-(тетрахлорпропилового) эфира в %	Выход высокомолек. остатка в % к получ. продукту-сырцу	
1	1:4	1,0	2 часа при 30°	—	9,3	—	С нитрилом азоизомасляной кислоты
2	1:1	1,3*	3 часа при 80° в ампуле	17,8	—	50,0	
3	1:2	2,6*	То же	14,0	—	43,0	
4	1:2	2,0	3 часа кипячения (80°)	2,2	26,5	44,5	
5	1:4	4,0	То же	13,7	37,2	29,1	
6	1:8	2,0	»	13,4	36,6	13,2	
7	1:8	4,0	»	18,5	56,5	15,0	
8	1:16	4,0	»	21,0	47,4	13,5	
9	1:8	2,0	»	35,0	18,0	11,0	С перекисью бензола
10	1:8	4,0	»	2,2	61,2	27,0	
11	1:16	4,0	»	2,2	75,0	23,4	

* Насыщенный раствор нитрила азоизомасляной кислоты в CCl_4.

Гидролитический распад 1,3,3,3-тетрахлорпропилвинилового эфира (I). Уравнение (г). 5,7 *г* тетрахлорпропилвинилового эфира и 25 *мл* дистиллированной воды в колбе с обратным холодильником нагревали в течение 2 час. до 80—82% при перемешивании. Нижний слой был растворен в эфире и трижды промыт водой от ацетальдегида. После сушки над сульфатом натрия и отгонки эфира было собрано 1,8 *г* β, β-дихлоракролеина, кипящего при 48° (40 *мм*) и имевшего n_D^{20} 1,5065. В литературе: т. кип. 57° (49 *мм*); n_D^{20} 1,5050 [2]. Семикарбазон полученного дихлоракролеина плавился при 166,5° (из спирта), в нем найдено % N : 23,27; 23,13; вычислено для $C_4H_5ON_3Cl_2$ %N : 23,10.

Водный слой гидролизата имел запах ацетальдегида и показывал положительную реакцию с фуксиносернистой кислотой.

Гидролиз бис-(1,3,3,3-тетрахлор) пропилового эфира (II). а) 1 *г* бис-(тетрахлор) пропилового эфира и 20 *мл* дистиллированной воды было запаяно в ампулу, которая нагревалась с периодическим встряхиванием на кипящей водяной бане 12 час. После охлаждения масляный слой был экстрагирован серным эфиром, высушен и перегнан. Собрано 0,82 *г* бис-(тетрахлор) пропилового эфира с т. кип. 157° (9 *м*); n_D^{20} 1,5135; d_4^{20} 1,6052. Исходный эфир не изменился, водный слой гидролизата не показывал положительной реакции с фуксиносернистой кислотой.

б) 3 *г* бис-(тетрахлор) пропилового эфира и 25 *мл* 2%-ной H_2SO_4 кипятили в колбе с мешалкой 6 час. Возвращено 2,45 *г* неизменившегося исходного эфира с т. кип. 127° (0,5 *мм*); n_D^{20} 1,5135.

ВЫВОДЫ

1. Изучены условия взаимодействия дивинилового эфира с четыреххлористым углеродом под влиянием перекиси бензоила и нитрила азоизомасляной кислоты.

2. Найдены условия образования 1,3,3,3-тетрахлорпропилвинилового и бис-(1,3,3,3-тетрахлор) пропилового эфиров. Выделенные эфиры охарактеризованы, строение тетрахлорпропилвинилового эфира доказано гидролизом и гидрированием.

3. Показана повышенная устойчивость бис-(тетрахлор) пропилового эфира в реакциях гидролиза.

Инститит органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
25. XII. 1956 г

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова, М. М. Зверов и Г. И. Плотникова, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1956**, 1236.
2. А. В. Богданова и М. Ф. Шостаковский, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1957**, 224.
3. А. В. Богданова, М. Ф. Шостаковский и Г. К. Красильникова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1958, 345.
4. H. Hibbert, S. Z. Perry, K. A. Taylor, J. Amer. Chem. Soc. **47**, 1173 (1925).
5. А. Гуляева и Т. Даугулева, Каучук и резина **10**, 49 (1937).
6. W. L. Ruigh, R. T. Major, I. Amer. Chem. Soc. **53**, 2662 (1931); Амер. пат. 2044800; 2044801; Chem. Abstrs. **30**, 5728 (1936).
7. M. A. Dolliver и сотр., J. Amer. Chem. Soc. **60**, 442 (1938).
8. М. Ф. Шостаковский и Е. В. Дуброва, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1958, 339.
9. М. Ф. Шостаковский и А. В. Богданова, Ж. общ. химии **17**, 565 (1947); **20**, 1315, 1326(1950).
10. М. Ф. Шостаковский, Ю. Б. Каган и Ф. П. Сидельковская, Ж. общ. химии **17**, 952 (1947).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 6

Г. С. КОЛЕСНИКОВ и Т. А. СОБОЛЕВА

КАРБОЦЕПНЫЕ ПОЛИМЕРЫ И СОПОЛИМЕРЫ

СООБЩЕНИЕ 4. СИНТЕЗ И ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛОВОГО ЭФИРА 4-ВИНИЛБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ

В результате исследования, проведенного с целью получения алкоксистиролов и их полимеризации, одним из нас совместно с Погосяном [1, 2] было найдено, что температуры стеклования полимеров 4-алкоксистиролов значительно превосходят температуры стеклования полимеров 4-алкилстиролов. Для объяснения этого повышения температуры стеклования полимеров 4-алкоксистиролов было высказано предположение, что причиной этого является образование водородных связей между атомом кислорода алкоксигруппы и атомом водорода ароматического ядра.

Продолжая работу в области синтеза и полимеризации производных стирола, содержащих заместители в ароматическом ядре, мы предприняли синтез метилового эфира 4-винилбензойной кислоты, желая выяснить влияние введения сложноэфирной группы в молекулу стирола на температуру стеклования полимера. Можно было предполагать, что введение сложноэфирной группы в молекулу стирола приведет к повышению температуры стеклования полимера, так как атом кислорода карбонильной группы образует более прочную водородную связь, чем атом кислорода алкоксигруппы; в то же время сложноэфирная группа может оказывать и противоположное влияние в силу пластифицирующего действия, присущего сложным эфирам.

Синтез метилового эфира 4-винилбензойной кислоты был осуществлен по схеме: 1,4-дибромбензол→(4-бромфенил)-метилкарбинол→(4-цианфенил)-метилкарбинол→4-цианстирол→4-винилбензойная кислота→метиловый эфир 4-винилбензойной кислоты. Нагреванием метилового эфира 4-винилбензойной кислоты в присутствии 0,137 мол.% перекиси бензоила (120 час., повышение температуры от 40 до 120°) был получен полимер; в тех же условиях в присутствии 0,156 мол.% перекиси бензоила был получен сополимер из 79,96 мол.% метилметакрилата и 20,04 мол.% метилового эфира 4-винилбензойной кислоты. Полученный полимер и сополимер были переосаждены метиловым спиртом из раствора в бензоле, и для них была определена температура стеклования и характеристическая вязкость. Оказалось, что температура стеклования полимера метилового эфира 4-винилбензойной кислоты равна 133°, а температура стеклования сополимера с метилметакрилатом 120°; анализ переосажденного сополимера показал, что сополимер содержит 16,2 мол.% остатков метилового эфира 4-винилбензойной кислоты. Характеристическая вязкость полимера метилового эфира 4-винилбензойной кислоты составляла 1,15, сополимера 1,12 (20°, раствор в толуоле).

Метиловый эфир 4-винилбензойной кислоты впервые получен Марвеллом и Овербергером [3]; для полимера этого соединения они приводят температуру размягчения 205—212° без указания метода определения.

Полученные нами результаты показывают, что введение сложноэфирной группы в молекулу стирола приводит к повышению температуры стеклования полимера, что, по нашему мнению, является следствием образования водородных связей между атомами кислорода карбоксигруппы и атомами водорода ароматических ядер.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

(4-Бромфенил)метилкарбинол. В колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, помещали 27 *г* магния, кристаллик йода и 100 *мл* раствора 236 *г* 1,4-дибромбензола в 700 *мл* абсолютного эфира. Нагревали до начала реакции, после чего постепенно приливали остальную часть раствора. Кипятили до полного растворения магния, охлаждали льдом и при перемешивании и охлаждении льдом прибавляли по каплям охлажденный раствор 45 *г* ацетальдегида в 200 *мл* абсолютного эфира. Оставляли на ночь без охлаждения и разлагали 3—5-%-ным раствором уксусной кислоты. После обработки эфирного раствора перегонкой в вакууме выделено 98 *г* (4-бромфенил)метилкарбинола с т. кип. 130—140° (12 *мм*); выход 50% от теорет.

(4-Цианфенил)метилкарбинол. Кипятили с обратным холодильником смесь 60 *г* (4-бромфенил)метилкарбинола, 25 *г* цианистой меди, 55 *мл* пиридина, 1 *г* гидрохинона, 2 капли нитрила 4-толуиловой кислоты и 2 кристаллика сернокислой меди в течение 15 час., нагревая в бане со сплавом Вуда, нагретым до 190—210°. Горячую смесь выливали в смесь 150 *мл* водного раствора аммиака и 150 *мл* воды, добавляли 150 *мл* бензола и сильно встряхивали. После охлаждения до комнатной температуры добавляли 150 *мл* эфира, фильтровали, не разделяя, отделяли органический слой, промывали его несколько раз разбавленным водным раствором аммиака, 6*N* соляной кислотой, водой и насыщенным раствором хлористого натрия. Сушили сернокислым натрием, отгоняли эфир и бензол и перегоняли остаток в вакууме. Получено 25 *г* (4-цианфенил)-метилкарбинола с т. кип. 136—141° (5 *мм*); выход 55,6%.

4-Цианстирол. В колбу Клайзена помещали 8,5 *г* порошкообразного плавленого кислого сернокислого калия и 2,5 *г* гидрохинона, вытесняли воздух азотом, свободным от кислорода, нагревали содержимое колбы в бане со сплавом Вуда до 220—230°, создавали вакуум (остаточное давление 40—45 *мм*) и вводили по каплям, продолжая пропускать азот, 16 *г* (4-цианфенил)метилкарбинола; в конце реакции температуру повышали до 240—250°. Отогнавшиеся продукты реакции растворяли в эфире, промывали 5%-ным раствором едкого кали и насыщенным раствором хлористого кальция, сушили хлористым кальцием, отгоняли эфир и остаток перегоняли в вакууме. Получено 13,4 *г* 4-цианстирола с т. кип. 88—91° (3 *мм*); выход 46%. По литературным данным т. кип. 4-цианстирола 102—104° (9 *мм*) [3].

4-Винилбензойная кислота. Кипятили с обратным холодильником в течение 12 час. раствор 5 *г* 4-цианстирола, 8,1 *г* едкого кали и 0,2 *г* гидрохинона в 50 *мл* спирта, отфильтровывали выпавшую соль 4-винилбензойной кислоты, растворяли ее в воде, подкисляли соляной кислотой и отфильтровывали выделившуюся 4-винилбензойную кислоту. Перекристаллизовывали из 20%-ного спирта в присутствии небольшого количества гидрохинона и получали 4 *г* 4-винилбензойной кислоты с т. пл. 142—144°; выход 67%. По литературным данным т. пл. 143—144° [3].

Метиловый эфир 4-винилбензойной кислоты. 6 *г* 4-винилбензойной кислоты растворяли в 200 *мл* метилового спирта, насыщенного на холоду хлористым водородом, оставляли раствор стоять при 0° в течение 24 час., давали метиловому спирту испариться, а выделившийся метиловый эфир 4-винилбензойной кислоты перекристаллизовывали из водного спирта в присутствии гидрохинона. Получено 6 *г* метилового эфира 4-винилбен-

зойной кислоты с т. пл. 31—33°; выход 85%. Перед проведением полимеризации метиловый эфир 4-винилбензойной кислоты растворяли в бензоле, раствор фильтровали, промывали 2—3 раза 5%-ным раствором щелочи, затем 3—4 раза водой, отгоняли бензол в вакууме (не нагревая раствора), а остаток сушили в вакууме при комнатной температуре. Очищенный таким образом метиловый эфир 4-винилбензойной кислоты плавится при 34,5—35,5°. По литературным данным, температура плавления метилового эфира 4-винилбензойной кислоты 35—36° [3].

Температуры стеклования полимера и сополимера метилового эфира 4-винилбензойной кислоты определены Б. Л. Цетлиным, которому мы приносим нашу искреннюю благодарность.

ВЫВОДЫ

Синтезирован метиловый эфир 4-винилбензойной кислоты; получен его полимер и сополимер с метилметакрилатом и определены температуры стеклования полимера и сополимера.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
7. XII. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. С. Колесников и Г. М. Погосян, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1958, 227.
2. Г. С. Колесников и Г. М. Погосян, Ж. общ. химии 27, 3009 (1957).
3. C. S. Marvel, C. G. Overberger, J. Amer. Chem. Soc. 67, 2250 (1945).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1958, № 6

Г. С. КОЛЕСНИКОВ, В. В. КОРШАК и А. П. СУПРУН

СИНТЕЗ ПОЛИАРИЛЕНАЛКИЛОВ

СООБЩЕНИЕ 7. СОВМЕСТНАЯ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ СИСТЕМ ДИХЛОРЭТАН–БЕНЗОЛ – ФТОРБЕНЗОЛ И ДИХЛОРЭТАН – ХЛОРБЕНЗОЛ– ФТОРБЕНЗОЛ

В предыдущих сообщениях [1—3] были опубликованы результаты изучения совместной поликонденсации дихлорэтана с бензолом и хлорбензолом. Для выяснения поведения других галоидозамещенных ароматических углеводородов при совместной поликонденсации с дихлорэтаном и бензолом было проведено исследование поликонденсации систем дихлорэтан — бензол — фторбензол и дихлорэтан — хлорбензол — фторбензол в присутствии хлористого алюминия. Для сравнения была проведена в тех же условиях поликонденсация дихлорэтана с фторбензолом; впервые поликонденсация фторбензола с дихлорэтаном была изучена двумя из нас и Федоровой [4].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Условия проведения поликонденсации, принятые в настоящем исследовании, были таковы: соотношение «сумма ароматических углеводородов: дихлорэтан» было равно 1,5 : 1, концентрация катализатора составляла 3 мол.% от суммы ароматических углеводородов, температура реакции 65°.

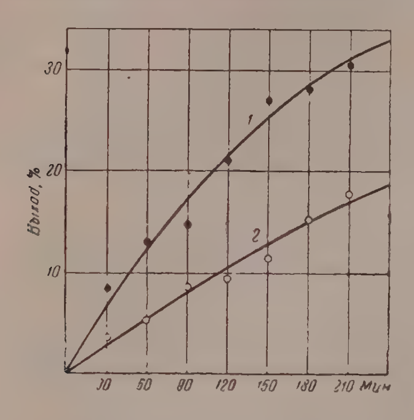
Система дихлорэтан — бензол — фторбензол. При соотношении «бензол: фторбензол», равном 1 : 1, оказалось, что продукт поликонденсации содержит только следы фтора; это указывает на низкую относительную активность фторбензола, более низкую, чем относительная активность хлорбензола, так как хлорбензол при тех же условиях опыта принимает участие в построении молекулы сополимера [3]. При повышении концентрации фторбензола в исходной смеси фторбензол начинает принимать участие в реакции совместной поликонденсации. В табл. 1 и на фиг. 1 представлены результаты совместной поликонденсации дихлорэтана с бензолом и фторбензолом при соотношении бензол : фторбензол, равном 1 : 10. Соотношение фрагментов — $C_6H_4CH_2CH_2$— и — $C_6H_3FCH_2CH_2$— в сополимере (n/m) определяли по формуле

$$n/m = \frac{18{,}27}{\text{F, \%}} - 1{,}173,$$

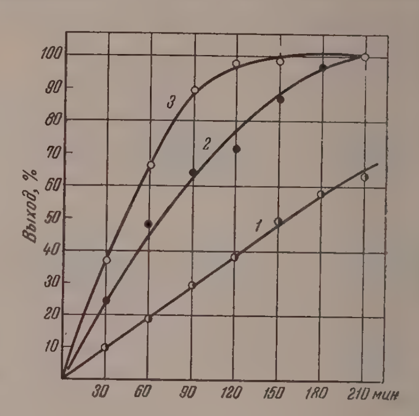
где F — содержание фтора в сополимере в процентах.

Из табл. 1 и фиг. 1 видно, что с увеличением продолжительности реакции растет выход сополимера, повышается содержание фрагментов, содержащих фтор, и возрастает коэффициент полимеризации сополимера. Однако при сравнении с поликонденсацией системы бензол — хлорбензол — дихлорэтан, проведенной при тех же условиях [3], обращает на себя внимание, что выходы сополимера в случае системы бензол — фторбензол — дихлорэтан при равной продолжительности реакции, примерно

в два раза ниже, а коэффициент полимеризации сополимера несколько выше. Соотношение $(C_6H_4CH_2CH_2):(C_6H_3XCH_2CH_2)$ в сополимере, полученном совместной поликонденсацией дихлорэтана с бензолом и фторбензолом, выше этого соотношения в сополимере, полученном поликонденса-



Фиг. 1. Зависимость выхода сополимера от продолжительности реакции в системах: *1*—бензол—хлоробензол—дихлороэтан; *2* — бензол — фторбензол—дихлорэтан



Фиг. 2. Зависимость выхода полимера от продолжительности реакции в системах: *1* — бензол-дихлорэтан; *2* — фторбензол—дихлорэтан; *3*—хлорбензол—дихлорэтан

цией системы бензол — хлорбензол — дихлорэтан. Это указывает на то, что относительная активность фторбензола ниже относительной активности хлорбензола.

В то же время оказалось, что поликонденсация фторбензола с дихлорэтаном протекает с большой скоростью, и по скорости реакции этот процесс занимает промежуточное положение между поликонденсацией дихлорэтана с бензолом и поликонденсацией дихлорэтана с хлорбензолом, как это видно из сравнения данных табл. 2 с ранее опубликованными результатами [3], полученными в тех же условиях. Впервые на промежуточное положение фторбензола между бензолом и хлорбензолом при поликонденсации с дихлорэтаном было указано двумя из нас и Федоровой [4].

Таблица 1

Совместная поликонденсация дихлорэтана с бензолом и фторбензолом

Продолжительность реакции в мин.	Выход сополимера в % от теорет.	Содержание фтора в сополимере в % (среднее)	n/m	Величина основомоля сополимера (среднестатистическая)	Молекулярный вес сополимера	Коэффициент полимеризации
30	3,5	6,96	1,45	111,3	—	—
60	5,3	7,04	1,42	111,4	—	—
90	8,5	8,69	0,93	113,3	—	—
120	9,4	8,85	0,89	113,4	2310	20,4
150	11,4	8,95	0,87	113,6	2320	20,4
180	15,2	9,02	0,85	113,7	2410	21,1
210	17,6	10,37	0,61	115,2	2610	22,6

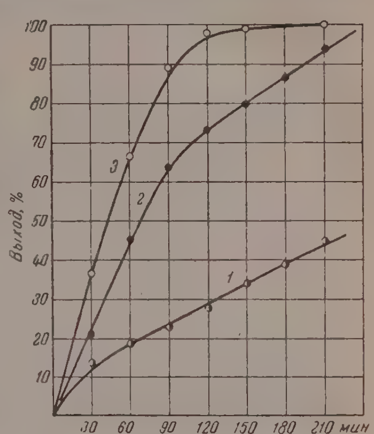
На фиг. 2 для сравнения приведены результаты поликонденсации систем бензол — дихлорэтан, фторбензол — дихлорэтан и хлорбензол — дихлорэтан.

Система дихлорэтан — фторбензол — хлорбензол. Поскольку относительная активность фторбензола оказалась значительно ниже относительной активности бензола при поликонденсации с дихлорэтаном, представляло интерес изучить поликонденсацию системы дихлорэтан — фторбензол — хлорбензол, так как в этом случае относительные активности ароматических углеводородов отличаются друг от друга меньше, чем в системах, включающих бензол и один из названных галоидбензолов. Нами была проведена совместная поликонденсация дихлорэтана с хлорбензолом и фторбензолом при указанных выше условиях; соотношение хлорбензол: фторбензол было равно 1 : 1; соотношение фрагментов — $C_6H_3ClCH_2CH_2$ — и — $C_6H_3FCH_2CH_2$ — определяли по формуле

$$n/m = \frac{13{,}71}{F,\ \%} - 0{,}8809,$$

где n — содержание фрагментов — C_6H_3Cl — CH_2CH_2 —, m — содержание фрагментов — $C_6H_3FCH_2CH_2$ —.

Полученные результаты приведены в табл. 3 и на фиг. 3.



Фиг. 3. Зависимость выхода сополимера от продолжительности реакции в системах: *1* — бензол-хлорбензол—дихлорэтан; *2*—фторбензол — хлорбензол—дихлорэтан; *3* — хлорбензол—дихлорэтан

Из табл. 3 и фиг. 3 видно, что по мере увеличения продолжительности реакции выход и коэффициент полимеризации образующихся сополимеров возрастают. Скорость процесса поликонденсации системы дихлорэтан — фторбензол — хлорбензол значительно больше, чем системы дихлорэтан — бензол — хлорбензол, и приближается к скорости раздельной поликонденсации дихлорэтана с хлорбензолом или фторбензолом. Это, по-видимому, объясняется тем, что в данной системе нет такого большого

Таблица 2

Поликонденсация дихлорэтана с фторбензолом (фторбензол : дихлорэтан = 1,5 : 1, $AlCl_3$, 3 мол. % от фторбензола, температура 65°)

Продолжительность реакции в мин.	Выход полимера в % от теорет.	Молекулярный вес полимера	Коэффициент полимеризации
30	24,3	1560	12,8
60	48,3	1960	16,1
90	63,7	1960	16,1
120	71,4	2000	16,4
150	87,1	2120	17,4
180	97,2	2200	18,0

Таблица 3

Совместная поликонденсация дихлорэтана с хлорбензолом и фторбензолом

Продолжительность реакции в мин.	Выход сополимера в % от теорет.	Содержание фтора в сополимере в % (среднее)	n/m	Величина основомоля сополимера (среднестатистическая)	Молекулярный вес сополимера	Коэффициент полимеризации
30	20,2	5,08	1,8	132,6	1530	11,5
90	63,3	4,18	2,4	133,6	1690	12,6
120	72,8	4,43	2,2	133,4	1760	13,2
150	79,4	5,26	1,7	132,5	1890	14,2
180	86,5	4,77	2,0	133,0	2120	16,0
210	93,3	4,83	2,0	132,9	2120	16,0

различия в относительной активности фторбензола и хлорбензола, как в случае бензола и фторбензола или бензола и хлорбензола, и процесс поликонденсации не тормозится ни одним из компонентов реакционной системы. Отношение n/m показывает, что относительная активность хлорбензола при реакции с дихлорэтаном примерно в два раза выше относительной активности фторбензола.

ВЫВОДЫ

1. Изучена совместная поликонденсация систем дихлорэтан — бензол — фторбензол и дихлорэтан — хлорбензол — фторбензол.

2. Относительная активность фторбензола приблизительно в два раза ниже относительной активности хлорбензола.

Институт элементоорганических соединений Академии наук СССР

Поступило 12. XI. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. С. Колесников, В. В. Коршак и А. П. Супрун, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1958, 4.
2. Г. С. Колесников, В. В. Коршак и А. П. Супрун, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1958, 5.
3. Г. С. Колесников, В. В. Коршак и А. П. Супрун, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1958, 6.
4. Г. С. Колесников, В. В. Коршак и Л. С. Федорова, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1958, 353.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 6

Г. С. КОЛЕСНИКОВ, В. В. КОРШАК и Т. В. СМИРНОВА

СИНТЕЗ ПОЛИАРИЛЕНАЛКИЛОВ

СООБЩЕНИЕ 8. ПЕРЕАРИЛИРОВАНИЕ ДИФЕНИЛМЕТАНА

Ранее двумя из нас [1, 2] была изучена реакция переарилирования 1,2-дифенилэтана в присутствии хлористого алюминия и выяснено влияние температуры реакции и концентрации катализатора на течение процесса. Продолжая исследование в этом направлении, мы предприняли изучение реакции переарилирования дифенилметана, являющегося простейшим диарилалканом. Методика проведения опытов была такая же, как и при переарилировании 1,2-дифенилэтана [1].

Нами было найдено, что дифенилметан претерпевает реакцию переарилирования в присутствии хлористого алюминия, причем реакция протекает с заметной скоростью при температуре 80° и выше; при более низких температурах переарилирование происходит очень медленно. Дифенилметан оказался менее реакционноспособным, чем 1,2-дифенилэтан, поскольку переарилирование дифенилэтана протекает с заметной скоростью уже при 60°. С целью выяснения влияния температуры на течение реакции переарилирования дифенилметана под влиянием хлористого алюминия нами было проведено четыре серии опытов, в которых концентрация хлористого алюминия оставалась постоянной и составляла 5,1 мол% от дифенилметана, а температура была равна 80, 90, 100 и 105° соответственно. Полученные результаты приведены в табл. 1—4.

Из табл. 1—4 видно, что выход полифениленметила, являющегося высокомолекулярным продуктом переарилирования дифенилметана, возрастает с увеличением продолжительности реакции; одновременно понижается количество дифенилметана, не вступившего в реакцию. Низкомолекулярным продуктом реакции переарилирования дифенилметана является бензол, который идентифицировался нами как по физическим константам, так и переводом его через нитробензол и анилин в ацетанилид

$$n\,C_6H_5CH_2C_6H_5 \xrightarrow{AlCl_3} H(C_6H_4CH_2)_n C_6H_5 + (n-1)\,C_6H_6 .$$

Из табл. 1—4 видно, что повышение выхода полифениленметила при увеличении продолжительности реакции и при повышении температуры реакции не сопровождается увеличением молекулярного веса полифениленметила, особенно на более поздних стадиях процесса. Образующийся полифениленметил обладает низким молекулярным весом, почти постоянным во всех проведенных опытах. Образование полифениленметила низкого молекулярного веса при переарилировании дифенилметана напоминает реакцию поликонденсации хлористого метилена с бензолом в присутствии хлористого алюминия, в результате которой также образуется полифениленметил низкого молекулярного веса [3]. Как и в случае поликонденсации хлористого метилена с бензолом, низкий молекулярный вес полифениленметила может быть объяснен, по нашему мнению,

Таблица 1

Переарилирование дифенилметана при 80°

Продолжительность реакции в мин.	Получено		Молекулярный вес полифениленметила
	дифенилметана в % от исходного	полифениленметила в % от теорет.	
10	69,6	25,3	1590
20	48,8	44,4	1190
35	52,4	47,8	1420
50	32,7	74,4	1210
60	25,0	82,4	1380

Таблица 2

Переарилирование дифенилметана пр 90°

Продолжительность реакции в мин.	Получено		Молекулярный вес полифениленметила
	дифенилметана в % от исходного	полифениленметила % от теорет.	
10	58,3	38,9	670
20	58,3	41,1	1220
30	51,8	55,5	900
35	24,4	83,3	1220
40	34,6	75,5	1070
60	27,9	84,4	1350

Таблица 3

Переарилирование дифенилметана при 100°

Продолжительность реакции в мин.	Получено		Молекулярный вес полифениленметила
	дифенилметана в % от исходного	полифениленметила в % от теорет.	
10	17,8	82,2	990
20	24,4	88,9	1220
30	19,0	90,0	1180
40	15,5	91,1	1640
60	13,7	94,0	1440

Таблица 4

Переарилирование дифенилметана пр 105°

Продолжительность реакции в мин.	Получено		Молекулярный вес полифениленметила
	дифенилметана в % от исходного	полифениленметила в % от теорет.	
10	26,8	82,2	580
20	26,8	86,6	550
30	17,8	88,9	1200
40	14,0	87,8	1140
60	12,8	88,9	1670

образованием дигидроантраценовых циклов на концах растущей цепи, что приводит к остановке роста этой цепи. Известно, что при нагревании дифенилметана с хлористым алюминием образуется антрацен [4]; эта реакция протекает в более жестких условиях, чем реакция переарилирования, но образование промежуточного продукта — 9,10-дигидроантрацена — в условиях реакции переарилирования нам кажется весьма вероятным

$$C_6H_5-CH_2-C_6H_5 + C_6H_5-CH_2-C_6H_5 \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5-CH_2-C_6H_4-CH_2-C_6H_5 + C_6H_6,$$

$$C_6H_5-CH_2-C_6H_4-CH_2-C_6H_5 \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_4(CH_2)_2C_6H_4 + C_6H_6,$$

$$C_6H_4(CH_2)_2C_6H_4 \xrightarrow{AlCl_3} C_{14}H_{10} + H_2.$$

Такая схема образования дигидроантрацена была ранее предложена двумя из нас [5].

Полученный во всех описанных выше опытах полифениленметил растворим в бензоле, дихлорэтане, четыреххлористом углероде и других ароматических и хлороорганических растворителях. Образования трехмерного продукта не наблюдалось.

Для выяснения влияния температуры на течение переарилирования дифенилметана нами была проведена серия опытов, в которых постоянными оставались концентрация катализатора (5,1 мол. % от дифенилметана) и продолжительность реакции (60 мин.) а температура реакции изменялась от 80 до 200°. Полученные результаты приведены в табл. 5.

Таблица 5

Переарилирование дифенилметана при различных температурах

Температура реакции в °С	Получено			Молекулярный вес полифениленметила
	дифенилметана в % от исходного	полифениленметила в % от теорет.		
		общее количество	из них трехмера	
80	25,0	82,4	—	1380
90	27,9	84,4	—	1350
100	13,7	94,4	—	1440
105	12,8	88,9	—	1670
110	10,1	91,2	—	1710
120	8,9	88,2	—	1850
130	7,1	100,0	—	1470
140	5,4	82,2	—	1890
150	Следы	100,0	—	1500
160	»	77,7	—	2010
170	—	84,4	13,3	1790
180	—	95,5	20,0	1670
190	—	88,8	31,1	2140
200	—	81,1	27,1	2350

Из табл. 5 видно, что повышение температуры реакции с 80 до 160° влечет за собой увеличение выхода полифениленметила. Начиная с 170°, образуется, наряду с растворимым полифениленметилом, не растворимый в бензоле и других органических растворителях трехмерный полифениленметил. Начиная с 170°, выход растворимого полифениленметила начинает уменьшаться, а выход трехмерного продукта с повышением температуры возрастает. Образование трехмерных продуктов реакции только при высоких температурах позволяет предполагать, что в процессе переарилирования дифенилметана легче происходит образование дигидроантраценовых циклов, чем образование разветвленных и трехмерных молекул полимера, так же как это имеет место при поликонденсации хлористого метилена с бензолом в присутствии хлористого алюминия [3]. Повышение температуры реакции переарилирования дифенилметана сопровождается увеличением молекулярного веса полифениленметила; это является, по-видимому, следствием того, что с повышением температуры реакционная способность концевых групп полифениленметила возрастает.

Поскольку реакция переарилирования дифенилметана является процессом каталитическим, то для выяснения влияния концентрации катализатора на течение этой реакции были проведены опыты по переарилированию дифенилметана при 90° и при различных концентрациях катализатора. Результаты этих опытов приведены в табл. 2, 6 и 7.

Из данных табл. 2, 6 и 7 видно, что концентрация катализатора оказывает существенное влияние на скорость реакции переарилирования

дифенилметана, подобно тому, как это наблюдалось двумя из нас пр переарилировании 1,2-дифенилэтана [2]; с увеличением концентраци хлористого алюминия скорость реакции переарилирования возрастает Следует отметить, что повышение концентрации катализатора хотя приводит к увеличению выхода полифениленметила, но на молекуляр ный вес получаемого полифениленметила изменение концентрации ката

Таблица 6

Переарилирование дифенилметана в присутствии 7,4 мол. % хлористого алюминия

Продолжительность реакции в мин.	Получено: дифенилметана в % от исходного	Получено: полифениленметила в % от теорет.	Молекулярный вес полифениленметила
10	57,1	42,2	1430
20	35,7	73,3	1180
30	19,6	83,3	1680
40	26,8	80,0	1620
60	20,8	97,7	1360

Таблица 7

Переарилирование дифенилметана в присутствии 8,9 мол, % хлористого алюминия

Продолжительность реакции в мин.	Получено: дифенилметана в % от исходного	Получено: полифениленметила в % от теорет.	Молекулярный вес полифениленметила
10	30,4	76,6	1270
20	24,4	81,1	1200
30	25,6	85,5	1070
40	16,1	93,3	1730
60	14,9	93,3	1580

лизатора в изученных пределах влияния не оказывает. Несмотря на повышение концентрации катализатора, образования трехмерных продуктов реакции не наблюдалось.

Мы считаем, что механизм переарилирования дифенилметана аналогичен механизму переарилирования 1,2-дифенилэтана, предложенному ранее двумя из нас [6]; отличие заключается в возможности образования при переарилировании дифенилметана дигидроантраценовых циклов как на концах растущей цепи, так и внутри нее.

ВЫВОДЫ

Изучена реакция переарилирования дифенилметана в присутствии хлористого алюминия при различных температурах и концентрациях катализатора.

Институт элементоорганических соединений Академии наук СССР

Поступило 20. XI. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. С. Колесников и В. В. Коршак, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1956, 232.
2. Г. С. Колесников и В. В. Коршак, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1956, 239.
3. Г. С. Колесников, В. В. Коршак и Т. В. Смирнова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1957, 375.
4. C. Radziewanowski, Ber. 27, 3238 (1894).
5. В. В. Коршак и Г. С. Колесников, Докл. АН СССР 70, 625 (1950).
6. Г. С. Колесников и В. В. Коршак, Докл. АН СССР 85, 95 (1952).

1958, № 6

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Г. В. БЫКОВ

ЧАСТОТЫ ВАЛЕНТНЫХ КОЛЕБАНИЙ И ЭЛЕКТРОННЫЕ ЗАРЯДЫ СВЯЗЕЙ С—Н В УГЛЕВОДОРОДАХ

Нанесем на график (см. фиг.) точки, на оси абсцисс соответствующие рассчитанным ранее [1, 2] значениям полных (σ-+π-)электронных зарядов связей С — Н в аллене, этилене, бензоле, ацетилене и σ-электронных зарядов в этане и метане, а на оси ординат — соответствующие частотам симметричных валентных колебаний этих же связей (см. таблицу). Как видно из чертежа, эти точки (обозначение ◯) хорошо ложатся на прямую *1*. Электронный заряд в метане не требует расчета; заряд связи С — Н в этане рассчитан по предложенной автором формуле

$$A_{\text{CH}} = 1 + \frac{4}{\Sigma E},$$

где ΣE — сумма электроотрицательностей атомов, соединенных с данным атомом углерода. Заряды связей в остальных углеводородах найдены более сложным путем с использованием формулы, выражающей логарифмическую зависимость между электронными зарядами и частотами и выведенную, опираясь на уже вычисленное значение заряда связи С — Н в этане.

Таблица

Соединение	$A^{\sigma\pi}_{\text{CH}}$ в электронах	ν_{CH} в *см*$^{-1}$ [3]
Метан	2,000	2914*, 3020
Этан	1,955	2880*, 2925, 2940, 2980
Этилен	2,095	2989, 3019*, 3070, 3105
Аллен	2,069	2992*, 3062
Бензол	2,138	3045, 3064*, 3095
Ацетилен	2,445	3285, 3372*

* Звездочкой отмечены частоты симметричных колебаний.

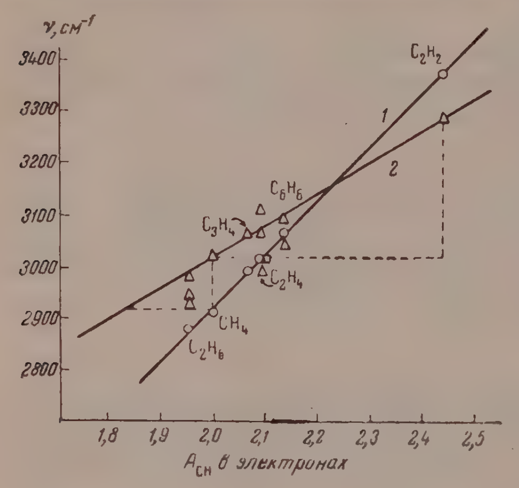
Электронные заряды связей в ацетилене можно определить и другим путем — из одних термохимических данных. Этот метод, от пояснения которого здесь ввиду недостатка места приходится отказаться (см. следующее сообщение), приводит к значениям электронных зарядов связей С — Н в ацетилене: $A^{\sigma}_{\text{CH}} = 1{,}720$ (1,723), $A^{\pi}_{\text{CH}} = 0{,}720$ (0,723), $A^{\sigma\pi}_{\text{CH}} = 2{,}440$ (2,445), что очень близко к данным, полученным ранее [1] (приведены для сравнения в скобках).

По методу, указанному в работе [2], исходя из значения π-электронного заряда связи С — С в этилене $A^{\pi}_{\text{CC}} = 1{,}333$ (Шерр [4]), находим в этом углеводороде $A^{\sigma\pi}_{\text{CH}} = 2{,}105$. Соответствующая точка (обозначение □) так же лежит близко к прямой *1*.

Нанесем на график против рассчитанных ранее значений A^{π}_{CH} [1,2] остальные точки для валентных колебаний связей С — Н в соответствующих соединениях (обозначение Δ). Оказывается, что можно провести прямую *2*, на которой или вблизи которой (этан) лежит по одной точке для каждого соединения. Таким образом, две горизонтали, соответствующие колебаниям связей С — Н в одном и том же углеводороде, пересекают прямые *1* и *2* друг над другом. Однако, если симметричные колебания

невозможны, на прямой *2* должна, наверное, быть точка, отвечающая одной из частот связи С — Н и ее полному электронному заряду.

Два примера. В метилацетилене имеются три частоты 2928, 2975 и 3300 *см*$^{-1}$ [3]. Последняя из них явно относится к колебаниям связи $C^{2\pi}$ — Н. Мало вероятно, что на прямой *2* может лежать точка, отвечающая частоте колебания связи С — Н в метильной группе 2975 *см*$^{-1}$, так как последняя весьма близка к максимальной частоте связи С — Н в этане, тогда как разность в зарядах, а следовательно и в частотах этих связей, в обоих соединениях должна быть относительно большой вследствие разницы в электроотрицательностях углеродных атомов в этане и ацетилене. Остается частота 2928 *см*$^{-1}$. Из подобных же соображений мы приходим к выводу, что из трех частот в диметилацетилене 2918, 2960, 2976 *см*$^{-1}$ искомой частотой будет 2918 *см*$^{-1}$. Примем в дальнейших расчетах среднее значение 2923 $\pm$ 5 *см*$^{-1}$. Отвлекаясь от имеющихся данных о зарядах, на основании которых была проведена прямая *2*, будем считать только, что существует некая прямая, проходящая на диаграмме заряд — частота через точки $\left(1 + \frac{4}{3 + E_{C^{2\pi}}}, 2923 \pm 5\right)$ — метильная группа в метил- и диметилацетилене, (2, 3020) — метан и $\left(1 + \frac{4}{1 + E_{C^{2\pi}}}, 3285\right)$ — ацетилен. Из подобия треугольников, отмеченных на графике пунктиром, следует, что



$$\frac{3020 - 2923 \pm 5}{2 - \left(1 + \frac{4}{3 + E_{C^{2\pi}}}\right)} = \frac{3285 - 3020}{1 + \frac{4}{1 + E_{C^{2\pi}}} - 2}$$

Отсюда находим $E_{C^{2\pi}} = 1{,}77 \pm 0{,}02$ и заряды связей в ацетилене $A^{\pi}_{CH} = 0{,}722 \pm 0{,}005$ эл., $A^{\sigma\pi}_{CH} = 2{,}44 \pm 0{,}01$ эл. в прекрасном соответствии с результатами, полученными по двум другим расчетным схемам.

В спектре циклопропана имеются частоты 3010, 3020, 3028 и 3080 *см*$^{-1}$, одна из которых должна принадлежать симметричному валентному колебанию связей С — Н. По графику можно найти, что горизонтали, отвечающие двум последним частотам, пересекают прямые *1* и *2* почти друг над другом там, где $A^{\sigma}_{CH} \approx 2{,}1$ эл. Таким образом, в циклопропане, так же как и в бензоле [2], вследствие взаимного отталкивания связей и электронных оболочек атомов углерода, происходит как бы вытеснение σ-электронных зарядов со связей С — С на связи С — Н, что, наверное, в разной степени характерно и для других плоских циклов. Электронные заряды связей С — С в циклопропане, $A^{\sigma}_{CC} \approx 1{,}8$ эл., значительно меньше зарядов связей С — С в парафинах, что хорошо соответствует склонности циклопропана расщепляться по связи С — С.

Есть, следовательно, основания полагать, что диаграммы электронный заряд — частота смогут принести большую пользу при анализе молекулярных спектров.

ВЫВОДЫ

1. Показано существование линейной зависимости между частотами валентных колебаний и электронными зарядами связей С — Н в простейших углеводородах разных классов.

2. Три различных способа расчета электронных зарядов связей в ацетилене приводят к очень близким результатам.

Институт истории естествознания и техники
Академии наук СССР

Поступило
31. I. 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. В. Быков, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1956, 1435.
2. Г. В. Быков, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1957, 235.
3. Landolt—Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen..., 6. Aufl., 1. Bd., 2. Th., Berlin — Göttingen — Heidelberg, 1951.
4. C. W. Scherr, J. Chem. Phys. 21, 1582 (1953).

Г. В. БЫКОВ

ЭЛЕКТРОННЫЕ ЗАРЯДЫ СВЯЗЕЙ В АЦЕТИЛЕНЕ

Согласно теории электронных зарядов связей, общее σ- и π-электронное облако молекулы можно представить как сумму зарядов, локализованных на связях. Эта теория в той форме, в которой ее развивает автор, предсказывает существование π-электронных зарядов связей C — H и ей подобных, образованных только одним атомом-донором π-электронов. (Мы отмечаем, когда это необходимо, такие атомы верхними индексами π или 2π в зависимости от числа π-электронов, предоставляемых атомом в π-электронное облако молекулы.) Так как пока нет экспериментальных методов, которые могли бы непосредственно подтвердить существование таких зарядов, а тем более определить их величину, большое значение приобретают теоретические расчеты этих зарядов, основанные на различных данных и дающие таким образом материал для сравнения.

Приводимый далее расчет электронных зарядов в ацетилене по термохимическим данным позволит сравнить его результаты с тем, что получено при расчете из частот и межатомных расстояний. Ацетилен имеет преимущество перед другими углеводородами в том отношении, что в нем связи C — H обладают сравнительно большим π-электронным зарядом и, следовательно, относительная ошибка расчетов будет сравнительно малой. Кроме того, для расчета π-электронных зарядов связей C — H в ацетилене применима формула [1]

$$A^{\pi}_{\mathrm{CH}} = \frac{2}{1 + E_{\mathrm{C}^{2\pi}}}, \qquad (1)$$

где A^{π}_{CH} — π-электронный заряд связи C — H, а $E_{\mathrm{C}^{2\pi}}$ — электроотрицательность ацетиленового углерода, тогда как в случае других углеводородов надо, по-видимому, учитывать еще угол, образуемый связью C^{π} — H с направлением связи атома C^{π} с другим атомом-донором π-электронов.

Расчет σ-электронных зарядов связей C — H проводится по формуле [1]

$$A^{\sigma}_{\mathrm{CH}} = 1 + \frac{n_{\mathrm{C}}}{\Sigma E}, \qquad (2)$$

где n_{C} — число σ-электронов, представляемых в систему данным атомом углерода, а ΣE — сумма электроотрицательностей атомов, соединенных с атомом C, участвующим в связи C — H.

Автором [2] было предложено следующее полуэмпирическое уравнение, в которое входят суммарные электронные заряды связей ΣA и теплота элементизации $H^{\text{эл}}_{\mathrm{C}_n\mathrm{H}_m}$ (равная по абсолютной величине, но обратная по знаку теплоте образования из элементов) углеводорода $\mathrm{C}_n\mathrm{H}_m$:

$$8{,}054\ \Sigma A^{\sigma}_{\mathrm{CC}} + 32{,}308\ \Sigma A^{\sigma}_{\mathrm{CH}} + \Delta^{h\pi}_{\mathrm{CC}} \Sigma A^{\pi}_{\mathrm{CC}} + \Delta^{h\pi}_{\mathrm{CH}} \Sigma A^{\pi}_{\mathrm{CH}} = \\ = H^{\text{эл}}_{\mathrm{C}_n\mathrm{H}_m} + 32{,}216\, n + 52{,}089\, m. \qquad (3)$$

Коэффициенты $\Delta^{h\pi}_{\mathrm{CC}}$ и $\Delta^{h\pi}_{\mathrm{CH}}$ при суммарных π-электронных зарядах связей C — C и C — H уже рассчитаны [2] с учетом электронных зарядов в ацетилене, определенных из спектроскопических данных. Однако $\Delta^{h\pi}_{\mathrm{CC}}$ можно найти в процессе нашего расчета, не прибегая к этим данным, а значение $\Delta^{h\pi}_{\mathrm{CH}}$ не понадобится.

Имея в виду, что $\Sigma A^{\sigma}_{\mathrm{CC}} = N^{\sigma}_{\mathrm{C}_n\mathrm{H}_m} - \Sigma A^{\sigma}_{\mathrm{CH}}$, а $\Sigma A^{\pi}_{\mathrm{CC}} = N^{\pi}_{\mathrm{C}_n\mathrm{H}_m} - \Sigma A^{\pi}_{\mathrm{CH}}$, где $N^{\sigma}_{\mathrm{C}_n\mathrm{H}_m}$ и $N^{\pi}_{\mathrm{C}_n\mathrm{H}_m}$ соответственно числа σ- и π-электронов в молекуле, преобразуем уравнение (3) следующим образом:

$$24{,}254\ \Sigma A^{\sigma}_{\mathrm{CH}} + \Delta^{h\pi}_{\mathrm{CC}} N^{\pi}_{\mathrm{C}_n\mathrm{H}_m} + (\Delta^{h\pi}_{\mathrm{CH}} - \Delta^{h\pi}_{\mathrm{CC}})\, \Sigma A^{\pi}_{\mathrm{CH}} = \\ = H^{\text{эл}}_{\mathrm{C}_n\mathrm{H}_m} + 32{,}216\, n + 52{,}089\, m - 8{,}054\ N^{\sigma}_{\mathrm{C}_n\mathrm{H}_m}. \qquad (4)$$

Подставим в это уравнение соответствующие значения из табл. 1 для этилена $\mathrm{C}^{\pi}\mathrm{H}_2 = \mathrm{C}^{\pi}\mathrm{H}_2$, тетраметилэтилена $\mathrm{C}^{\pi}(\mathrm{C}'\mathrm{H}_3)_2 = \mathrm{C}^{\pi}(\mathrm{C}'\mathrm{H}_3)_2$ и пентадиена-1,4 $\mathrm{C}^{\pi}\mathrm{H}_2 = \mathrm{C}^{\pi}\mathrm{H} - \mathrm{C}''\mathrm{H}_2 - \mathrm{C}^{\pi}\mathrm{H} = \mathrm{C}^{\pi}\mathrm{H}_2$

$$24{,}254 \cdot 4\ A^{\sigma}_{\mathrm{C}^{\pi}\mathrm{H}} + 2\Delta^{h\pi}_{\mathrm{CC}} + (\Delta^{h\pi}_{\mathrm{CH}} - \Delta^{h\pi}_{\mathrm{CC}}) \cdot 4A^{\pi}_{\mathrm{C}^{\pi}\mathrm{H}} = 179{,}752; \qquad (5)$$

$$24{,}254 \cdot 12\ A^{\sigma}_{\mathrm{C}'\mathrm{H}} + 2\Delta^{h\pi}_{\mathrm{CC}} = 560{,}438; \qquad (6)$$

$$24{,}254 \cdot (6\ A^{\sigma}_{\mathrm{C}^{\pi}\mathrm{H}} + 2A^{\sigma}_{\mathrm{C}''\mathrm{H}}) + 4\Delta^{h\pi}_{\mathrm{CC}} + (\Delta^{h\pi}_{\mathrm{CH}} - \Delta^{h\pi}_{\mathrm{CC}}) \cdot 6A^{\pi}_{\mathrm{C}^{\pi}\mathrm{H}} = 359{,}296. \qquad (7)$$

Вычтем (7) из суммы (5) и (6), предварительно умножив (5) на 1,5, а (6) на 0,5. При вычитании сделаем допущение, типичное для термохимических расчетов по аддитивной схеме, что все связи C^{π} — H в этилене и пентадиене-1,4 одинаковы по величине своих электронных зарядов, тогда

$$24{,}254\cdot(6A^{\sigma}_{C'H} - 2A^{\sigma}_{C''H}) = 190{,}551. \qquad (8)$$

Так как $E^{\sigma}_{H} = 1$ и, следовательно, в соответствии с формулой (2) $A^{\sigma}_{C'H} = 1 + \frac{4}{3 + E_{C^{\pi}}}$, а $A^{\sigma}_{C''H} = 1 + \frac{4}{2 + 2E_{C^{\pi}}}$, из (8) можно найти электроотрицательность этиленового углерода (в сторону от связи с другим атомом C^{π}): $E_{C^{\pi}} = 1{,}2746$ и затем заряд

Таблица 1

Соединение	$N^{\sigma}_{C_nH_m}$	$N^{\pi}_{C_nH_m}$	$H^{эл}_{C_nH_m}$ в *ккал/мол* [3]
Этилен	10	2	—12,496
Тет-раметилэтилен	34	2	15,910
Пентадиен-1,4	24	4	—25,20
Диметилацетилен	18	4	—34,97

$A^{\sigma}_{C'H} = 1{,}9358$ электрона. Подставляя значение последнего в (6), вычисляем: $\Delta^{h\pi}_{CC} = -1{,}486$ (—1,54). В скобках здесь и далее приводятся цифры, полученные ранее по другому методу расчета [2]. Применяя уравнение (4) к диметилацетилену, в котором $\Sigma A^{\pi}_{CH} = 0$, найдем в нем $A^{\sigma}_{CH} = 1{,}8375$ электрона. По формуле (2) рассчитаем электроотрицательность ацетиленового углерода: $E_{C^{2\pi}} = 1{,}776$ (1,768); пользуясь ею, по формулам (1) и (2) найдем электронные заряды связей $C^{2\pi}$ — H в ацетилене и, принимая во внимание, что $N^{\sigma}_{C_2H_2} = 6$, а $N^{\pi}_{C_2H_2} = 4$, вычислим электронные заряды связи С—С. Полученные результаты приведены в столбце 1 табл. 2. Мы ограничиваемся при этом лишь π-электронными зарядами, так как в ацетилене $A^{\sigma}_{CH} = A^{\pi}_{CH} + 1$, а $A^{\sigma}_{CC} = A^{\pi}_{CC}$.

Таблица 2

π-Электронные заряды связей в ацетилене

Связь	1	2	3
C — H	0,720	0,723	0,86
C — C	2,560	2,554	2,27

Значения столбца 2 получены из спектроскопических данных [2], а столбца 3—вычислены из межатомных расстояний [4] по полуэмпирическому уравнению, коэффициенты которого требуют очевидно уточнения.

Результаты расчетов, представленные в табл. 2, таковы, что их следует рассматривать как уверенное теоретическое предсказание не только существования π-электронного облака на связи $C^{2\pi}$ — H в ацетилене, но и его величины 0,7—0,8 электрона. Слово за экспериментом.

ВЫВОДЫ

Из термохимических данных рассчитаны электронные заряды связей в ацетилене в удовлетворительном соответствии с результатами двух других расчетов. Получено новое доказательство локализации π-электронного облака в 0,7—0,8 электрона на связи С — Н в ацетилене.

Институт истории естествознания и техники Академии наук СССР

Поступило 14. VI. 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. В. Быков, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1956, 1342; Ж. физ. химии 31, 501 (1957).
2. Г. В. Быков, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1956, 1435.
3. F. D. Rossini a. o., Selected Values of Physical and Thermodynamic Properties of Hydrocarbons and Related Compounds, Pittsburg, 1953.
4. Г. В. Быков, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1951, 823.

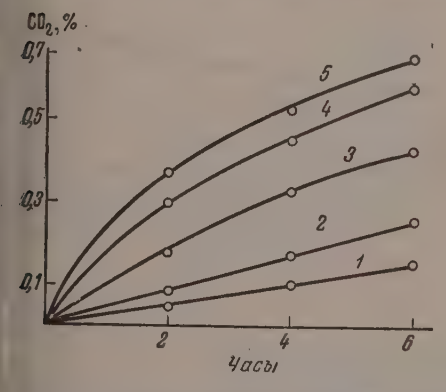
В. И. ИВАНОВ, Н. Я. ЛЕНШИНА и В. С. ИВАНОВА

ОБ ОСОБЕННОСТЯХ ОКИСЛЕНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПЕРЙОДАТОМ НАТРИЯ И ХЛОРИТОМ НАТРИЯ

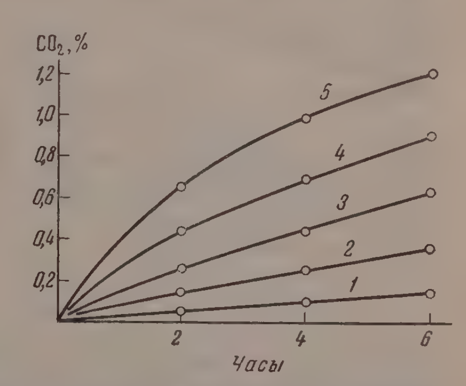
В 1937—1938 гг. Джексон и Гудсон применили известную реакцию Малапрада [1] — окисление α-гликолевой группировки йодной кислотой — к целлюлозе [2]. В дальнейшем эта реакция изучалась рядом авторов [3—9]. При этом было показано что при действии йодной кислоты на полисахариды, в частности на целлюлозу, идет размыкание пиранового цикла с образованием диальдегидцеллюлозы (1). Дальнейшее окисление препаратов (I) хлоритом натрия приводит к образованию дикарбоксилцеллюлозы (II) с карбоксильными группами в положении (2) и (3). Мы изучали свойства препаратов (I) и (II) и нашли, что они выделяют CO_2 в условиях декарбоксилирования, по Толленсу, аналогично уроновым кислотам [10]. На основании наших первых результатов и спектроскопических данных [11] мы предположили, что идет частичное окисление по шестому углеродному атому [12].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования служили хлопковая целлюлоза и ряд полученных из нее диальдегидцеллюлоз и дикарбоксицеллюлоз с содержанием CHO и COOH от 4,5 до 10% соответственно. Препараты (I) и (II) подвергались водному гидролизу при 98° в течение 3 час. Определение CO_2 в окисленных продуктах, их гидролизатах и нерастворившихся остатках проводились в условиях декарбоксилирования по Толленсу [13]. Данные о скорости декарбоксилирования в зависимости от степени окисления представлены на фиг. 1 и 2. Из фиг. 1 и 2 видно, что с увеличением глубины окисления количество выделившегося CO_2 увеличивается. Характер кривых скорости декарбоксилирования окисленных препаратов подобен характеру кривых скорости декарбоксилирования уроновых кислот [10], т. е. за принятое в методике время декарбоксилиро-



Фиг. 1 Декарбоксилирование диальдегидцеллюлоз: *1* — неокисленная целлюлоза; *2*—4,5% CHO; *3* — 5,3 % CHO; *4*— 7,8% CHO; *5*—10% CHO



Фиг. 2. Декарбоксилирование дикарбоксицеллюлоз: *1* — неокисленная целлюлоза; *2*—4,5% COOH; *3*—6,5% COOH; *4*—9,0 % COOH; *5*—10,5% COOH

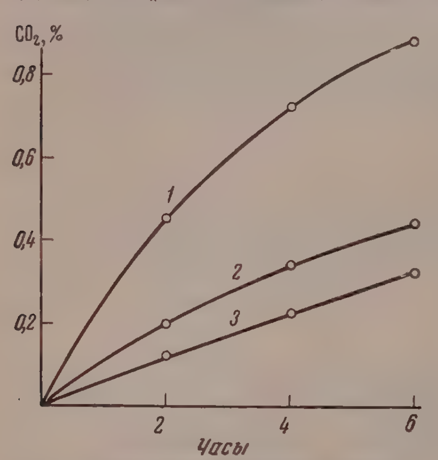
Таблица

Данные декарбоксилирования оксицеллюлоз и продуктов их водного гидролиза

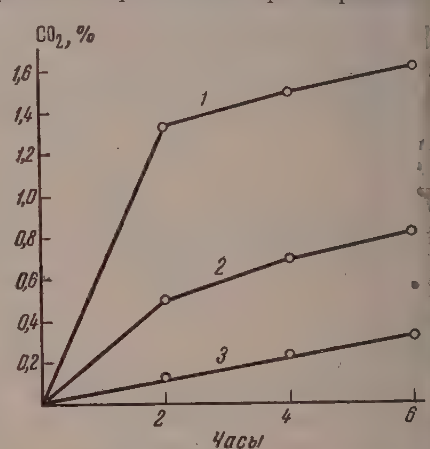
Методы определения COOH-групп	Диальдегидцеллюлоза (6,4% COH)			Дикарбоксицеллюлоза		
	исходный препарат	гидролизат	нераствор. часть	исходный препарат	гидролизат	нераствор. часть
% COOH Ca-ацетат. мет.	0,41	—*	0,2	9,4	—*	1,8
% COOH уронов.	0,44	0,9	0,32	0,83	1,66	0,32
CO_2 *мг*	8,34	5,5	3,13	15,47	11,01	4,23

вания выделяется основное количество CO_2. Анализ продуктов водного гидроли приведен в таблице и на фиг. 3, 4. Из таблицы видно, что в гидролизат переходит бол шая часть декорбоксилирующихся продуктов и сумма выделившегося CO_2 из гидр лизата и нерастворившегося остатка равна общему количеству CO_2 в исходном пр дукте.

Из сравнения данных по декарбоксилированию видно, что дикарбоксицеллюло выделяет CO_2 почти в два раза больше, чем диальдегидцеллюлоза, из которой она п лучена. Этот факт указывает на наличие альдегидных групп у шестого углеродно атома в диальдегидцеллюлозе. Обработка же целлюлозы хлоритом натрия не приводи к увеличению количества выделяющегося CO_2 по сравнению с исходной целлюлоз (0,15%). Из фиг. 3 и 4 видно, что для гидролизатов кривые носят ярко выраженны



Фиг. 3. Декарбоксилирование диальдегидцеллюлозы (CHO=6,4%) и продуктов ее водного гидролиза: *1* — гидролизат; *2* — исходный образец; *3*— нерастворившаяся часть



Фиг. 4. Декарбоксилирование дикарбоксицеллюлозы (COOH=9,4%) и продуктов ее водного гидролиза: *1* — гидролизат *2* — исходный образец; *3*— нерастворившаяся часть

характер кривой декарбоксилирования уроновых кислот. Неуроновые структуры, образующиеся при кислом гидролизе окисленных целлюлоз в условиях декарбоксилирования, по Толленсу (глиоксиловая, винная кислоты, а также глюкоза, целлобиоза), выделяют CO_2. Так как количество выделившегося CO_2 за счет этих структур незначительно, а их кривые декарбоксилирования носят линейный характер [14, 15], то это обстоятельство не могло существенно повлиять на наши данные. Таким образом, окисление целлюлозы перйодатом натрия с последующим окислением хлоритом натрия может быть представлено следующей схемой:

Структуры (VI) и (VII) также могут образовываться при действии $NaJO_4$ и $NaClO_2$, но установление их требует специального исследования. Окисление по шестому углеродному атому при действии $NaJO_4$ и $NaClO_2$ составляет в среднем ~ 10% от главного направления реакции окисления.

ВЫВОДЫ

Перйодат натрия окисляет не только α-гликолевую группировку, но и гидроксилы целлюлозы в положении (6) до альдегидных и карбоксильных групп.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
28. XII. 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. L. Malaprade, Bull. Soc. chim. France, 43, 683 (1928); Compt. rend. 186, 382 (1928).
2. E. L. Jackson, C. S. Hudson, J. Amer. Chem. Soc. 59, 944, 2049 (1937); 60, 989 (1938).
3. G. F. Davidson, J. Text. Inst. Frans. 32, № 7, T109 (1941); 31, № 7, T81 (1940).
4. H. A. Butherford, E. N. Minor, A. B. Martin, M. Harris, J. Res. Nat. Bur. Standards 29, 131 (1942).
5. G. Goldfinger, H. Mark, S. Siggia, Industr. Engng. and Chem. 35, 10, 1083 (1943).
6. L. J. Heidt, E. K. Gladding, C. B. Purves, Pap. trade J. 121, 35 (1945).
7. З. А. Роговин, Н. Н. Шорыгина, А. Г. Яшунская, М. Г. Трейвас, Ж. неорган. химии 22, 858 (1949).
8. K. Wittwer, Faserforsch. und Textiltechn. 2, 21 (1951).
9. T. P. Nevel, J. Text. Inst. Trans. 39, T118 (1948).
10. A. Meller, Svensk papperstidn. 57, 741 (1954).
11. И. Н. Ермоленко, Р. Г. Жбанков, В. И. Иванов, Н. Я. Леншина и В. С. Иванова, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1958, 249.
12. В. И. Иванов, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1957, 358.
13. А. Н. Салова, Ж. аналит. химии, № 4, 354 (1948).
14. W. O. Kenyon, E. W. Taylor, W. F. Fowler, J. Amer. Chem. Soc. 69, 342 (1947).
15. G. Huber, H. Deuel, Helv. chim. acta 34, 853 (1951).

Б. М. МИХАЙЛОВ и Т. А. ЩЕГОЛЕВА

О ДЕЙСТВИИ ПЕРВИЧНЫХ АМИНОВ НА ЭФИРЫ АЛКИЛХЛОРБОРНЫХ КИСЛОТ

Одним из нас и Костромой было показано [1], что при действии первичных и вторичных жирных аминов на эфиры арилхлорборных кислот образуются эфиры арилалкиламиноборных $ArBNHR(OR')$ и арилдиалкиламиноборных кислот $ArBNR_2(OR')$. В данной работе исследовалось действие первичных аминов (этиламина и анилина) на эфиры алкилхлорборных кислот. Можно было ожидать, по аналогии с поведением хлорэфиров ароматического ряда, что при действии этиламина будут получаться эфиры алкилэтиламиноборных кислот (I) ($R = C_2H_5$), однако в результате реакций были выделены продукты их симметризации — алкил-бис-(этиламино)бор (II) и эфиры алкилборных кислот (III). Подобным же образом ведут себя эфиры алкилхлорборных кислот по отношению к анилину — в результате получается смесь алкил-бис-(фениламино)бора (II) ($R = C_6H_5$) и эфира алкилборной кислоты. Реакции, очевидно, протекают по следующим уравнениям:

$$AlkBCl(OC_4H_9) + 2RNH_2 \rightarrow \underset{(I)}{AlkBNHR(OC_4H_9)} + RNH_2 \cdot HCl$$

$$2AlkBNHR(OC_4H_9) \rightarrow \underset{(II)}{AlkB(NHR)_2} + \underset{(III)}{AlkB(OC_4H_9)_2}$$

$$Alk = n\text{-}C_3H_7;\quad n\text{-}C_4H_9;\quad R = C_2H_5;\quad C_6H_5.$$

Таким путем при действии этиламина на эфиры н. пропилхлорборной и н. бутилхлорборной кислот были получены соответственно н. пропил-бис-(этиламино)бор и н. бутил-бис-(этиламино)бор, а при действии анилина на те же эфиры получены соответственно н. пропил-бис-(фениламино)бор и н. бутил-бис-(фениламино) бор. Эти вещества являются первыми представителями борорганических соединений, в которых

атом бора соединен с алкильным радикалом и двумя алкиламинными или ариламинными группами.

Алкилбордиамины типа (II) быстро изменяются на воздухе, легко гидролизуются водой. При действии спирта алкилбордиамины (II) превращаются в эфиры алкилборных кислот и соответствующие амины. При применении эквимолекулярного количества спирта в реакцию вступает половина взятого диамина (II). Реакция протекает, очевидно, через стадию образования аминоэфира (IV), который затем или симметризуется в эфир и исходный диамин или реагирует со второй молекулой спирта

$$n\text{-}C_4H_9B(NHC_2H_5)_2 + ROH \rightarrow [n\text{-}C_4H_9BNHC_2H_5(OR)] \quad (IV)$$

$$\xrightarrow{ROH} n\text{-}C_4H_9B(NHC_2H_5)_2 + n\text{-}C_4H_9B(OR)_2 \quad \text{или} \quad n\text{-}C_4H_9B(OR)_2 + C_2H_5NH_2$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все операции с борорганическими соединениями проводились в атмосфере азота.

Действие этиламина на н. бутиловый эфир н. пропилхлорборной кислоты. К 22,2 *г* (0,5 *мол*) этиламина, разбавленным 50 *мл* абсолютного эфира, прибавлялся в течение 2 час. при перемешивании и охлаждении до —70° раствор 40 *г* (0,25 *мол*) н. бутилового эфира н. пропилхлорборной кислоты в 50 *мл* эфира. Реакционная смесь, содержащая белый аморфный осадок, перемешивалась 30 мин. при охлаждении, а затем нагревалась до комнатной температуры. Студенистый аморфный осадок превращался в кристаллический. Осадок отфильтровывался и промывался эфиром. Получено 21 *г* солянокислого этиламина; т. пл. 108—110°.

Из фильтрата отгонялся эфир, и остаток подвергался фракционированной перегонке. Получено: 1) 8,2 *г* н. пропил-бис-(этиламино) бора с т. кип. 50—51° (7 *мм*); выход 46% от теорет.; d_4^{20} 0,7927; n_4^{20} 1,4230; *MR* 45,64.

Найдено %: C 59,13; H 13,65; B 7,52
$C_7H_{19}BN_2$. Вычислено %: C 59,24; H 13,49; B 7,62

2) 18,6 *г* н. бутилового эфира н. пропилборной кислоты с т. кип. 65—68° (2 *мм*); выход 74%; n_D^{20} 1,4120.

3) 3,1 *г* фракции с т. кип. 68—100° (2 *мм*).

Действие этиламина на н. бутиловый эфир н. бутилхлорборной кислоты. Взято в опыт 27,2 *г* (0,6 *мол*) этиламина в 50 *мл* эфира и 53 *г* (0,3 *мол*) н. бутилового эфира н. бутилхлорборной кислоты в 50 *мл* эфира. Опыт проводился аналогично предыдущему. Получено 24 *г* солянокислого этиламина; т. пл. 106—108°.

При фракционированной перегонке жидких продуктов реакции получено:

1) 11,0 *г* н. бутил-бис(этиламино) бора с т. кип. 55—60° (4 *мм*); (выход 50%), который после дополнительной перегонки имел т. кип. 55—56° (4 *мм*); d_4^{20} 0,7965; n_D^{20} 1,4283; *MR* 50,46.

Найдено %: C 61,80; H 13,53; B 6,84; N 18,05
$C_8H_{21}BN_2$. Вычислено %: C 61,55; H 13,56; B 6,93; N 17,91

2) 25,6 *г* н. бутилового эфира н. бутилборной кислоты с т. кип. 83—87° (4 *мм*); выход 80%; n_D^{20} 1,4153.

3) 3,2 *г* вещества с т. кип. 129—134° (3 *мм*), имеющего по данным анализа состав $C_{10}H_{23}BNO$.

Найдено %: C 60,35; H 11,51; B 11,27; N 7,30
$C_{10}H_{23}B_2NO$. Вычислено %: C 61,61; H 11,89; B 11,10; N 7,19

Действие анилина на н. бутиловый эфир н. пропилхлорборной кислоты. К 37,5 *г* (0,4 *мол*) анилина, разбавленного 50 *мл* абсолютного эфира, прибавлялся в течение 2 час. при комнатной температуре раствор 32,8 *г* (0,2 *мол*) н. бутилового эфира н. пропилхлорборной кислоты в 50 *мл* эфира. Происходило слабое разогревание реакционной смеси и выделение кристаллического бесцветного осадка. Смесь перемешивалась 1,5 часа, осадок отфильтровывался и промывался эфиром. Получено 28,2 *г* солянокислого анилина; т. пл. 196—197,5°. От фильтрата отгонялся растворитель, и остаток подвергался фракционированной перегонке; получено:

1) 14,7 *г* н. бутилового эфира н. пропилборной кислоты с т. кип. 65—67° (2 *мм*), n_D^{20} 1,4115; выход 73%

2) 13,5 *г* н. пропил-бис-(фениламино)бора с т. кип. 122—125° (0,1 *мм*); выход 58%: d_4^{20} 1,0187; n_D^{20} 1,5820; *MR* 78,02

Найдено %: C 75,67; H 8,08; B 4,54
$C_{15}H_{19}BN_2$. Вычислено %: C 75,68; H 8,03; B 4,53

Действие анилина на н. бутиловый эфир н. бутилхлорборной кислоты. В опыт взято 37,2 *г* (0,4 *мол*) анилина в 50 *мл* эфира и 35,3 *г* (0,2 *мол*) н. бутилового эфира н.бутилхлорборной кислоты в 50 *мл* эфира. Опыт проводился аналогично предыдущему. Получено 28,4 *г* солянокислого анилина, т. пл. 193—194°. При перегонке жидких продуктов получено:

1) 18,1 *г* н. бутилового эфира н. бутилборной кислоты с т. кип. 85—86° (3 *мм*); выход 84%; n_D^{20} 1,4150.

2) 16,9 *г* н. бутил-бис-(фениламино)бора с т. кип. 136—138° (0,2 *мм*); выход 70%; d_4^{20} 1,0078; n_D^{20} 1,5757; *MR* 82,77.

Найдено %: C 76,25; H 8,46; B 4,42
$C_{18}H_{21}BN_2$. Вычислено %: C 76,20; H 8,40; B 4,29

Действие бутилового спирта на н.бутил-бис (этиламино)бор. К 8,6 *г* (0,055 *мол*) н. бутил-бис-(этиламино)бора прибавлено 4,1 *г* (0,055 *мол*) н. бутилового спирта. Бутиловый спирт тотчас растворялся, реакционная смесь слегка разогревалась. Через час реакционная смесь подвергалась фракционированной перегонке. Собраны фракции: I, т. кип. 56—60° (2 *мм*); 2,8 *г*; II, т. кип. 72—77° (2 *мм*); 5,6 *г*. Фракция I представляла собой н. бутил-бис-(этиламино)бор (33% от взятого в реакцию); n_D^{20} 1,4293. Фракция II представляла собой н. бутиловый эфир н. бутилборной кислоты (выход 98%); n_D^{20} 1,4155.

Действие метилового спирта на н.бутил-бис (этиламино)бор. К 9,6 *г* (0,06 *мол*) н.бутил-бис-(этиламино) бора прибавлено 2 *г* (0,06 *мол*) абсолютного метилового спирта. Спирт сразу же растворялся, реакционная смесь слегка разогревалась. Через час реакционная смесь подвергалась фракционированной перегонке. Собраны фракции I, т. кип. 37—38° (21 *мм*); 2,5 *г*; II, т. кип. 62—65° (4 *мм*); 4,1 *г*. Фракция I представляла собой метиловый эфир н. бутилборной кислоты, выход которого составлял 73,4%; d_4^{20} 0,8372; n_D^{20} 1,3933; *MR* 37,10

Найдено %: C 55,36; H 11,60; B 8,47
$C_6H_{15}BO_2$. Вычислено %: C 55,43; H 11,63; B 8,32

Фракция II представляла собой исходный н. бутил-бис-(этиламино)бор (43% от взятого в реакцию).

ВЫВОДЫ

При действии первичных аминов эфиры алкилхлорборных кислот превращаются в эфиры алкилборных кислот и N-замещенные алкилбордиамины.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
17. 1. 1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. М. Михайлов, Т. В. Кострома, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1957**, 646.

К. А. АНДРИАНОВ и А. А. ЖДАНОВ

СИНТЕЗ ТЕТРАКИС-(ТРИЭТИЛСИЛОКСИ)ТИТАНА И ТЕТРАКИС(ТРИЭТИЛСИЛОКСИ) ОЛОВА

Синтезу кремнеорганических производных титана в литературе посвящен ряд работ [1—3]. Кремнеорганические соединения со связью Si — O — Sn описаны в виде полимерных производных [4]. Наши исследования показали, что разработанный нами ранее [5] метод синтеза тетракис-(триметилсилокси)титана путем взаимодействия триметилсиланолята натрия с четыреххлористым титаном по реакции

$$4\,(C_2H_5)_3SiONa + TiCl_4 \rightarrow [(C_2H_5)_3SiO]_4Ti + 4NaCl$$

может быть успешно использован для получения тетракис-(триэтилсилокси)титана. Исследование этой реакции привело к синтезу нового мономерного соединения с Si — O — Sn-связью — тетракис-(триэтилсилокси)олова по реакции:

$$4(C_2H_5)_3SiONa + SnCl_4 \rightarrow [(C_2H_5)_3SiO]_4\,Sn + 4NaCl.$$

Подробные данные по исследованию этой реакции, а также реакции взаимодей ствия триэтилсиланолята натрия с другими галогенидами будут сообщены в ближай шее время.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Тетракис-(триэтилсилокси)титан. 86,2 *г* (0,56 *мол*) триэтилсиланолята натри растворяли в 200 *мл* бензола, помещали раствор в трехгорлую колбу с мешалкой, ка пельной воронкой и термометром, и из капельной воронки медленно вводили раство 26,6 *г* (0,14 *мол*) четыреххлористого титана в 100 *мл* бензола. Температура в процесс введения четыреххлористого титана поднялась до 80°. После окончания введения че тыреххлористого титана смесь перемешивалась еще 15 мин., после чего осадок был от фильтрован. Фильтрат после отгонки бензола фракционировали под вакуумом. Был получено 45 *г* твердого кристаллического вещества с т. кип. 221—222° (9 *мм*) и т. пл 96°; выход 56,1% от теорет.

Найдено %: C 50,61; 50,48; H 10,74; 10,63; Si 18,92; 18,80; Ti 9,05; 9,0
$C_{24}H_{60}O_4Si_4Ti$. Вычислено %: C 50,32; H 10,56; Si 19,59; Ti 8,36

Тетракис-(триэтилсилокси)олово. Реакция была проведена по аналогично методике. Было взято 61,5 *г* (0,4 *мол*) триэтилсиланолята натрия в 75 *мл* бензола и 26,1 *г* (0,1 *мол*) хлорного олова в 200 *мл* бензола. Температура при введении хлорног олова достигла 40°. После отгонки растворителя и фракционирования остатка был получено 34,5 *г* фракции с т. кип. 200—202° (4 *мм*); выход 53,7%

Найдено %: C 44,90; 44,80; H 9,67; 9,56; Si 17,01; 16,98; Sn 19,52; 19,4
$C_{24}H_{60}O_4Si_4Sn$. Вычислено %: C 44,78; H 9,39; Si 17,44, Sn 18,44

ВЫВОДЫ

Обменной реакцией триэтилсиланолята натрия с четыреххлористым титаном и хлорным оловом синтезированы тетракис-(триэтилсилокси)титан и тетракис-(триэтил силокси)олово.

Институт элементоорганических соединений Академии наук СССР

Поступило 21. I. 1958

ЛИТЕРАТУРА

1. W. D. English, L. H. Sommer, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 170 (1955).
2. К. А. Андрианов, Т. Н. Ганина, Е. Н. Хрусталева, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. **1956**, 798.
3. Б. Н. Долгов и Н. Ф. Орлов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. **1957**, 1395.
4. F. Heuglein, R. Lang, Z. Smeak, Makromolek. Chem. **22**, 103 (1957).
5. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Н. А. Курашева и В. Г. Дулова, Докл. АН СССР **112**, 1050 (1957).

А. П. МЕЩЕРЯКОВ и *В. Г. ГЛУХОВЦЕВ*

СИНТЕЗ 1-ЦИКЛОПРОПИЛ-2-ЦИКЛОГЕКСИЛЦИКЛОПРОПАНА

До настоящего времени были известны только 4 углеводорода, содержащие в молекуле два циклопропильных кольца: спиропентан [1], дициклопропан [2], дициклопропилметан [3] и 1-циклопропил-2-фенилциклопропан [4].

В целях изучения свойств подобных углеводородов мы синтезировали 1-циклопропил-2-циклогексилциклопропан по схеме

$$H_2C\begin{smallmatrix}CH_2-CH_2\\ CH_2-CH_2\end{smallmatrix}CH\overset{O}{\overset{\|}{C}}H + CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH\begin{smallmatrix}CH_2\\ CH_2\end{smallmatrix} \xrightarrow[KOH]{C_2H_5OH} H_2C\begin{smallmatrix}CH_2-CH_2\\ CH_2-CH_2\end{smallmatrix}CHCH=CH\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH\begin{smallmatrix}CH_2\\ CH_2\end{smallmatrix} \longrightarrow$$

$$\xrightarrow{NH_2NH_2} H_2C\begin{smallmatrix}CH_2-CH_2\\ CH_2-CH_2\end{smallmatrix}\underset{HN\text{———}N}{CH-CH-CH_2-\overset{}{C}}-CH\begin{smallmatrix}CH_2\\ CH_2\end{smallmatrix} \xrightarrow[t]{KOH} H_2C\begin{smallmatrix}CH_2-CH_2\\ CH_2-CH_2\end{smallmatrix}CH\ \overset{CH_2}{CH-CH}-\overset{CH_2}{CH-CH_2}$$

Кроме того, нами была предпринята попытка получить в аналогичных условиях 1-циклопропил-2-гексилциклопропан из энантового альдегида и метилциклопропилкетона. Однако вместо α-октенилциклопропилкетона был получен тетрадецен-6-он-8. Из тетрадецена-6-он-8 и гидразингидрата была получена смесь алкилиденгидразина и пиразолинового основания, при разложении которой над KOH образовался тетрадецен-6 с примесью 1-пентил-2-гексилциклопропана. Таким образом, метилциклопропилкетон в указанных условиях конденсируется с ароматическим альдегидом [4], нафтеновым альдегидом и не конденсируется с альдегидом жирного ряда, имеющим в молекуле также семь углеродных атомов.

В свете вышесказанного необходимо было изучить склонность к конденсации самого метилциклопропилкетона под влиянием различных катализаторов. При этом было установлено, что метилциклопропилкетон не конденсируется при 20° в течение 16 суток в присутствии спиртового раствора KOH, C_2H_5ONa, а также $Ba(OH)_2$. При действии Na на метилциклопропилкетон образуется смесь с т. кип. 140—250° (3 *мм*).

По Банцу [5], метилциклопропилкетон образует с небольшим выходом под действием трет. бутилмагнийхлорида продукт, состоящий в основном из 1,3-дициклопропилбутен-2-она-1, а также трет. бутилциклопропилметилкарбинол с выходом 9%. Нам удалось выделить в этом случае только последний с выходом 19%. При кипячении метилциклопропилкетона с KOH образовался 2, 4, 6-трициклопропил-2,4-эпоксигексанон-6 по схеме

$$\begin{matrix}H_2C\\ |\\ H_2C\end{matrix}\!>\!CH\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3 + CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH\!<\!\begin{matrix}CH_2\\ |\\ CH_2\end{matrix} \xrightarrow[T]{KOH}$$

$$\begin{matrix}H_2C\\ |\\ H_2C\end{matrix}\!>\!CH\overset{\overset{H}{O}}{\underset{CH_3}{C}}CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH\!<\!\begin{matrix}CH_2\\ |\\ CH_2\end{matrix} + CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH\!<\!\begin{matrix}CH_2\\ |\\ CH_2\end{matrix} \xrightarrow[T]{KOH} \begin{matrix}H_2C\\ |\\ H_2C\end{matrix}\!>\!CH\overset{\overset{H}{O}}{\underset{CH_3}{C}}CH_2-\overset{\overset{H}{O}}{\underset{\underset{CH_2-CH_2}{CH}}{C}}CH_2\,CH\!<\!\begin{matrix}CH_2\\ |\\ CH_2\end{matrix} \xrightarrow{-HOH}$$

$$CH_3\underset{\underset{CH_2-CH_2}{CH}}{C}-CH_2-\underset{\underset{CH_2-CH_2}{CH}}{C}-CH_2\,\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\underset{CH_2-CH_2}{CH}\quad (\text{O-мостик между } C_2 \text{ и } C_4)$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

5-хлор-2-пентанон $CH_3COCH_2CH_2CH_2Cl$. 306 *г* ацетопропилового спирта, т. кип. 99,5° (12 *мм*), охлажденного до 0°, были добавлены при перемешивании в течение 2 час. к 650 *мл* соляной кислоты, насыщенной HCl при охлаждении до d=1,22. После 10-часового перемешивания содержимое колбы было вылито в трехкратный объем воды и экстрагировано эфиром. Эфирные вытяжки высушены $CaCl_2$. После отгонки эфира получено 230 *г* 5-хлор-2-пентанона, т. кип. 74° (21 *мм*); n_D^{20} 1,4376; d_4^{20} 1,0517; найдено *MR* 30,07; вычислено *MR* 30,12; выход 64%.

При насыщении газообразным HCl или действием $SOCl_2$ на ацетопропиловый спирт выход 5-хлор-2-пентанона снижается до 25%.

Метилциклопропилкетон получен из 5-хлор-2-пентанона и KOH, согласно методике [6], с выходом 76%; т. кип. 111,5° (757 *мм*); n_D^{20} 1,4240; d_4^{20} 0,9001; найдено *MR* 23,84; вычислено *MR* 23,15.

Гексагидробензальдегид получен из этилового эфира монохлоруксусной кислоты и циклогексанона по методике [7] через оксид циклогексилуксусноэтилового эфира с т. кип. 123° (11 *мм*); n_D^{20} 1,4584; d_4^{20} 1,0524; найдено *MR* 47,80; вычислено *MR* 47,21, и далее через оксигексагидробензойную кислоту с выходом 50%. Гексагидробензальдегид имел т. кип. 75° (20 *мм*); n_D^{20} 1,4510; d_4^{20} 0,9350; найдено *MR* 32,3; вычислено *MR* 32,41.

Гексагидростирилциклопропилкетон $H_2C\!<\!\begin{matrix}CH_2-CH_2\\ CH_2-CH_2\end{matrix}\!>\!CHCH=CH\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH\!<\!\begin{matrix}CH_2\\ |\\ CH_2\end{matrix}$.

К смеси из 112 *г* гексагидробензальдегида и 90 *г* метилциклопропилкетона при перемешивании и охлаждении был добавлен в течение 2 час. спиртовый раствор KOH (6 *г* KOH в 180 *мл* C_2H_5OH). Перемешивание продолжалось 5 час. при 20°. Содержимое колбы затем вылито в воду и экстрагировано эфиром. Эфир отогнан, и остаток перегнан в вакууме.

Получено 107 *г* гексагидростирилциклопропилкетона с т. кип. 112—114° (2 *мм*); n 1,4995; d_4^{20} 0,9649; найдено MR 54,29; вычислено MR 52,96; выход 60%

Найдено %: C 80,34; 80,37; H 10,14; 10,10
$C_{12}H_{18}O$. Вычислено %: C 80,84; H 10,17

Температура плавления семикарбазона 141—142°

Найдено %: N 18,07; 17,85
$C_{13}H_{21}N_3O$. Вычислено %: N 17,87

3-Циклопропил-5-циклогексилпиразолин

```
      CH2 — CH2                           CH2
     /         \                        /  |
H2C             CHCHCH2CCH               |
     \         /    |     ||      \      |
      CH2 — CH2    HN ——— N         CH2
```

К 50 *г* гексагидростирилциклопропилкетона в 50 *мл* C_2H_5OH добавлено 28 *мл* гидразингидрата в 28 *мл* C_2H_5OH. Затем смесь нагревалась 8 час. при 80—90°. После отгонки спирта и гидразингидрата получено 35 *г* пиразолинового основания с т. кип. 145—147° (2 *мм*); n_D^{20} 1,5157; d_4^{20} 1,0045; найдено MR 57,79; вычислено MR 57,56. Основание при стоянии затвердевает — т. пл. 40—75°. Продукт не анализировался ввиду его нестойкости. Кроме того, выделено 13,5 *г* продукта с т. кип. 212—214° (2 *мм*), по-видимому, азина гексагидростирилциклопропилкетона; n_D^{20} 1,5330; d_4^{20} 1,0016; найдено MR 109,24; вычислено MR 110,22; выход 25 %.

Найдено %: C 80,46; 80,31; H 10,17; 10,15; N 7,70; 7,69
$C_{24}H_{36}N_2$. Вычислено %: C 81,75; H 10,29; N 7,94

1-Циклопропил-2-циклогексилциклопропан

```
      CH2   CH2             CH2       CH2
     /         \           /   \      /  \
H2C             CHCH ——— CHCH — CH2.
     \         /
      CH2 — CH2
```

Получен разложением 3-циклопропил-5-циклогексилпиразолина в присутствии KOH. 42 *г* 3-циклопропил-5-циклогексилпиразолина были медленно перегнаны над 6 *г* порошкообразного KOH до 218°. Углеводородный слой отделен от водного, трижды промыт 50%-ной CH_3COOH (по 10 *мл*), нейтрализован K_2CO_3 и высушен над KOH. После одной перегонки без Na и 6 перегонок над Na получено 19,5 *г* 1-циклопропил-2-циклогексилциклопропана с т. кип. 82° (3 *мм*); n_D^{20} 1,4720; d_4^{20} 0,8785; найдено MR 52,36; вычислено MR 51,30; выход 54,5%

Найдено %: C 86,92; 87,16; H 12,04; 12,12
$C_{12}H_{20}$. Вычислено %: C 87,72 H 12,27

При конденсации метилциклопропилкетона с энантовым альдегидом был выделен, с выходом свыше 80%, тетрадецен-6-он-8, который ввиду неустойчивости не подвергался перегонке: n_D^{20} 1,4606; d_4^{20} 0,8598; найдено MR 67,07; вычислено MR 66,48

Найдено %: C 79,27; 79,10; H 12,12; 12,18
$C_{14}H_{26}O$. Вычислено %: C 79,93; H 12,45

В результате взаимодействия тетрадецен-6-он-8 с гидразингидратом и последующего разложения полученного продукта над KOH и тщательной очистки получен продукт с т. кип. 118° (8 *мм*); n_D^{20} 1,4405; d_4^{20} 0,7757; найдено MR 66,78; вычислено MR 66,48

Найдено %: C 85,70; 85,75; H 14,04; 14,23
$C_{14}H_{28}$. Вычислено %: C 85,62; H 14,37

Согласно анализу спектра КРС, полученный продукт есть тетрадецен-6 с примесью 1-пентил-2-гексилциклопропана.

Конденсация метилциклопропилкетона в присутствии едкого кали. 140 *г* метилциклопропилкетона кипятились 8 час. с 15 *г* порошкообразного KOH. Температура кипения смеси поднялась от 111 до 180°. После отгонки 60 *г* метилциклопропилкетона

выделено 29 *г* продукта с т. кип. 156—157° (3 *мм*); n_D^{20} 1,4960; d_4^{20} 1,0215; найдено *MR* 67,01; вычислено *MR* 64,83. С поправкой на 3 цикла вычислено *MR* 66,93

Найдено %: C 77,20; 77,09; H 9,46: 9,40
$C_{15}H_{22}O_2$. Вычислено %: C 76,88; H 9,46

Активного водорода и двойных связей в данном оксикетоне нет. Это, по-видимому, 2, 4, 6-трициклопропил-2,4-эпоксигексанон-6; с NaOH конденсация протекает медленнее.

Взаимодействие метилциклопропилкетона с трет. бутилмагнийхлоридом. К гриньяровому реагенту, полученному из 12,2 *г* Mg и 58 *г* $(CH_3)_3CCl$ в 200 *мл* эфира, добавлено 31 *г* метилциклопропилкетона. После обычной обработки получено 10 *г* трет. бутилметилциклопропилкарбинола с т. кип. 172,5° (761 *мм*): n_D^{20} 1,4470; d_4^{20} 0,8807; найдено *MR* 43,14; вычислено *MR* 43,40; выход 19%

Найдено %: C 76,29; 76,30; H 12,75; 12,64
$C_9H_{18}O$. Вычислено %: C 76,00; H 12,75

Найдено %: $H_{акт}$ 0,66; 0,73; 0,63; 0,63
$C_9H_{18}O$. Вычислено %: $H_{акт}$ 0,70

ВЫВОДЫ

1. Синтезирован 1-циклопропил-2-циклогексилциклопропан и определены его физико-химические свойства.
2. Разработан способ получения 5-хлор-2-пентанона из ацетопропилового спирта и соляной кислоты.
3. Изучена конденсация метилциклопропилкетона под действим катализаторов (спиртовой KOH, C_2H_5ONa, $Ba(OH)_2$. Na, NaOH, KOH). Получен 2, 4, 6-трициклопропил-2,4-эпоксигексанон-6.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
21. I. 1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Д. Зелинский, Ber. 46, 160 (1913); Н. Д. Зелинский, Собрание трудов АН СССР, М., т. 2, 1955, стр. 190.
2. V. A. Slabey; J. Amer. Chem. Soc. 74, 4928 (1952).
3. H. Hart, O. E. Curtis, J. Amer. Chem. Soc. 78, 112 (1956).
4. L. J. Smith, E. R. Rogier, J. Amer. Chem. Soc. 73, 3840 (1951).
5. S. C. Bunce, J. Amer. Chem. Soc. 77, 6616 (1955).
6. L. J. Smith, E. R. Rogier, J. Amer. Chem. Soc. 73, 4049 (1951).
7. G. Darzens, Lefebure, Compt. rend. 142, 714.

Т. М. ФРУНЗЕ, В. В. КОРШАК, В. В. КУРАШЕВ, Г. С. КОЛЕСНИКОВ и Б. А. ЖУБАНОВ

О НЕКОТОРЫХ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИАМИДАХ

С целью выяснения влияния атома фосфора на свойства полиамидов был получен ряд полимеров поликонденсацией окиси бис-(*p*-карбоксифенил)фенилфосфина с различными алифатическими и ароматическими диаминами. Исходная кислота получалась нами по следующей схеме:

$$p\text{-}CH_3C_6H_4MgBr \xrightarrow{+C_6H_5PCl_2} (CH_3C_6H_4)_2PC_6H_5 \xrightarrow{+Br_2+2NaOH}$$

$$\longrightarrow (CH_3C_6H_4)_2P(O)C_6H_5 \xrightarrow[H_2O+C_5H_5N]{KMnO_4} (HOOCC_6H_4)_2P(O)C_6H_5.$$

Поликонденсация проводилась в обычных условиях [1] при постепенном повышении температуры до 260°. При проведении поликонденсации окиси бис-(*p*-карбоксифенил)фенилфосфина с алифатическими диаминами исходными продуктами являлись их соли (табл.2), светло-желтые, порошкообразные вещества, растворимые в воде, метиловом и этиловом спирте и не растворимые в серном эфире, ацетоне и бензоле. В случае ароматических диаминов, которые, будучи слабыми основаниями, не образуют солей с

органическими кислотами, в реакцию брались стехиометрические количества кислот и диамина, при небольшом избытке последнего (~5%). Свойства полученных пол амидов приведены в табл. 1. Полиамиды представляют собой слабо окрашенные, н горючие, прозрачные продукты, растворимые в крезоле, муравьиной и уксусной ки лотах.

Из приведенных результатов видно, что с увеличением длины углеродной цег диамина от тетраметилен- до декаметилендиамина температуры размягчения и тек чести полиамидов понижаются. То же самое наблюдается и у обычных полиамидов связано с изменением количества водородных связей между макромолекулами всле ствие уменьшения относительного количества амидных групп [2]. Фосфорсодержащи полиамиды, имеющие в своем составе остатки ароматических диаминов, плавятс выше, чем полиамиды из алифатических диаминов, очевидно, вследствие более жестко структуры макромолекулы.

Таблица 1

Свойства полиамидов, полученных из окиси бис-(*p*-карбоксифенил)фенилфосфина и алифатических или ароматических диаминов

Наименование диамина	Температура в °С: начала размягчения*	Температура в °С: текучести**	Приведенная вязкость $[\eta_{уд/c}]_{c=0,5}$
Тетраметилендиамин	180	204	0,18
Гексаметилендиамин	180	190	0,42
Декаметилендиамин	150	179	0,38
p-Фенилендиамин	260	Разлагается при 340	0,24
m-Фенилендиамин	249	Разлагается при 340	0,20
o-Фенилендиамин	168	184	0,08
2,4-Толуилендиамин	239	252	0,18

* Определена под слоем парафина [1].
** Данные термомеханического исследования.

Влияние изомерии остатка диамина здесь такое же, как и у обычных полиамидов: с уменьшением степени симметрии (при переходе от парафенилендиамина к орто- и метафенилендиаминам) температуры размягчения и текучести понижаются [3]. Введение заместителя в ядро диамина в случае 2,4-толуилендиамина приводит к понижению температур размягчения и текучести по сравнению с соответствующими незамещенными диаминами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез бис-(*p*-толил)фенилфосфина. К магнийорганическому соединению, полученному взаимодействием 190,5 *г* (1,14 *мол*) *p*-бромтолуола с 27,7 *г* (1,14 *г*-атом) магния в 300 *мл* эфира, прибавляли по каплям при перемешивании 100 *г* (0,57 *мол*) дихлорфенилфосфина, растворенного в 100 *мл* эфира. По окончании прибавления смесь кипятили 2 часа и разлагали водой. Образовавшиеся два слоя, эфирный и водный, разделяли. Водный раствор несколько раз экстрагировали эфиром. Эфирные растворы соединяли, сушили безводным сернокислым магнием, отгоняли эфир, и остаток перегоняли под вакуумом, собирая фракции с т. кип. 140—145° (2 *мм*). Выход бис-(*p*-толил) фенилфосфина 40% от теорет., считая на *p*-бромтолуол; т. пл. 53—54°. По литературным данным [4]: т. пл. 56—57°.

Синтез окиси бис-(*p*-толил)фенилфосфина осуществлялся по методике получения окиси трифенилфосфина, описанной Плецом [5]. Выход окиси бис-(*p*-толил) фенилфосфина близок к теоретическому; т. пл. 80—81°. По литературным данным [6]: т. пл. 79—80°.

Синтез окиси бис-(*p*-карбоксифенил)фенилфосфина проводили окислением окиси бис-(*p*-толил)фенилфосфина перманганатом калия в водно-пиридиновой среде по методике, описанной Морганом и Херром [6]. Выделенная дикарбоновая кислота имела т. пл. 340—342°.

Найдено %: C 65,22; 66,00; H 4,26; 4,38; P 8,37; 8,04
$C_{20}H_{15}O_5P$. Вычислено %: C 65,49; H 4,11; P 8,45

Получение соли окиси бис-(*p*-карбоксифенил)фенилофосфина с декаметилендиамином. Соль получали из 3,40 *г* (0,095 *мол*) кислоты и 1,71 *г* (0,099 *мол*) декаметилендиамина (5%-ный избыток) в 15 *мл* этилового спирта. Полученный светло-желтый, гу-

стой раствор фильтровали, промывали бензолом, отделяли нижний слой и высушивали в вакуумном шкафу при 50°. Аналогичным способом получены соли с тетра- и гексаметилендиаминами. Характеристика солей приведена в табл. 2.

Таблица 2

Соли алифатических диаминов с окисью бис-(*p*-карбоксифенил)фенилфосфина

Наименование диамина	Т. пл. в °С	Найдено в %				Вычислено в %			
		C	H	P	N	C	H	P	N
Тетраметилендиамин	239—240	59,41	6,33	5,99	7,05	61,02	6,18	6,55	5,97
		59,59	6,24	6,31	7,28				
Гексаметилендиамин	212—214	61,76	6,93	5,65	5,76	62,38	6,64	6,11	5,59
		62,19	6,92	5,71	5,61				
Декаметилендиамин	216—218	64,12	7,48	5,33	5,54	64,73	7,42	5,56	5,03
		64,02	7,26	5,60	5,50				

ВЫВОДЫ

Получены и исследованы полиамиды на основе окиси бис-(*p*-карбоксифенил)фенилфосфина и некоторых алифатических и ароматических диаминов.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
27. I. 1958

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак и Т. М. Фрунзе, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1955, 163.
2. В. В. Коршак, и Т. М. Фрунзе, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1956, 756.
3. Т. М. Фрунзе, Диссертация, М., ИОХ АН СССР, 1952, стр. 23.
4. C. Dörken, Ber. 21, 1505 (1888).
5. В. М. Плец, Органические соединения фосфора, М., Оборонгиз, 1940, стр. 257.
6. P. Morgan, B. Herr, J. Amer. Chem. Soc. 74, 4528 (1952).

Е. Д. КАВЕРЗНЕВА и Ф. В. ШМАКОВА

ВЫДЕЛЕНИЕ УГЛЕВОДСОДЕРЖАЩИХ ПЕПТИДОВ ИЗ ФЕРМЕНТАТИВНЫХ ГИДРОЛИЗАТОВ ЯИЧНОГО АЛЬБУМИНА

Вопрос о способе связи углеводов с белком в широко распространенных в живом организме мукопротеинах и других углеводбелковых комплексах до сих пор еще не выяснен. Несомненно, что эта связь может осуществляться различными способами; так, в некоторых белках имеется химическая ковалентная связь, а в других углеводный комплекс удерживается при помощи ионных и водородных связей и даже адсорбционных сил. Еще в 1938 г. Нейбергер [1] убедительно показал, что в яичном альбумине полисахарид связан химической связью и состоит из 2 мол. глюкозамина, 4 мол. маннозы и неизвестного азотсодержащего вещества, природу которого ему не удалось выяснить. Способ и место присоединения полисахарида к белковой части молекулы не были изучены.

Мы поставили перед собой задачу произвести частичный гидролиз яичного альбумина без отщепления углеводного комплекса и выделить углеводсодержащие обломки молекулы (пептиды) с целью их дальнейшего изучения. Для этого кристаллический яичный альбумин был подвергнут кратковременному гидролизу кристаллическим пепсином, а также кристаллическим трипсином. Полученные пепсинные и трипсинные гидролизаты подвергались длительному фракционированию. При этом было показано, что связанные с углеводами пептиды находились преимущественно во фракциях основных и кислых и в меньшей мере — во фракции нейтральных пептидов. Из трипсинных гидролизатов после отделения непрореагировавшего белка диализом, разделения гидролизата на три фракции электрофорезом, дробного осаждения каждой фракции ацетоном и выделения углеводсодержащих пептидов повторной хроматографией на бумаге были получены фракции пептидов, которые можно считать довольно чистыми индивидуальными соединениями. Такой вывод основан на том, что эти фракции оказались очень постоянными и сходными по аминокислотному составу, несмотря на раз-

личную технику выделения. Наряду с аминокислотами эти пептиды содержали глюко-амин, маннозу и неизвестное вещество «X», которое открывалось на хроматограмма по реакции на углеводы с бензидином после окисления йодной кислотой, т. е. соде-жало гликольную группировку, но не давало углеводных реакций, требующих нали-чия альдегидной группы. По всей вероятности, это соединение является невыяснен-ным компонентом углеводного комплекса, отмеченным Нейбергером, или продукты его распада.

В следующей таблице приведен состав выделенных углеводсодежащих пептидо яичного альбумина.

Таблица

Метод выделения пептидов	Состав			
Фракция основных пептидов				
Фр. IV ацетонов. осажд.				
а) После одной очистки бумажной хроматографией	лиз,	арг, глу, ала, про, вал,	лей, тре,	х, глюк, ма
б) После трех очисток бумажной хроматографией	лиз,	арг, глу, ала, про, вал,	— — гли	X
Фракция осн. пептидов из крайней катодн. камеры				
а) Углеводная зона I (две очистки бумажной хроматографией)	лиз,	арг, глу, ала, про, вал,	лей, тре, гли	X
б) Углеводная зона II (две очистки бумажной хроматографией)	лиз,	арг, глу, ала, про, вал,	лей, тре, гли	— глюк, ман
Фракция кислых пептидов				
Фр. IV ацетонов, осажд. (две очистки бумажной хроматографией)	—	арг, глу, ала, про, вал,	— тре, фен	X

Примечание. В таблице даны принятые сокращенные обозначения аминокислот: лизин—лиз, лейцин—лей, треонин—тре, глицин—гли, фенилаланин—фен, аргинин—арг, глутаминовая кислота — глу, аланин — ала, пролин — про, валин — вал, глюкозамин—глюк, манноза—ман, «X»—неизвестное соединение, дающее интенсивную реакцию на гликольную группировку, но не обладающее альдегидными группами.

Как видно из таблицы, все очищенные фракции пептидов, содержащие углеводы и неизвестное соединение X, имеют одинаковый, постоянный набор из 5 аминокислот, а в случае основных пептидов — из 6 аминокислот. Между собой фракции отличаются несколькими непостоянными компонентами. Имеются основания полагать, что установленные аминокислоты являются составными частями пептидного участка молекулы, с которым связан полисахаридный комплекс в яичном альбумине.

ВЫВОДЫ

Среди продуктов ферментативного расщепления яичного альбумина были найдены углеводсодержащие пептиды. Все эти пептиды содержали постоянный набор из пяти аминокислот (аргинин, глутаминовая кислота, аланин, пролин, валин), а в случае пептидов основного характера в них присутствовал, кроме того, лизин.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
28. I. 1958

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Neuberger, Biochem. J. 32, 1435 (1938).

В. Ф. МИРОНОВ и А. Д. ПЕТРОВ

СИНТЕЗ ВИНИЛ- И β-ГАЛОГЕНВИНИЛЗАМЕЩЕННЫХ СИЛАНОВ

В работах Агри [1] было установлено, что $HSiCl_3$ взаимодействует при 500—600° с трихлор- и дихлорэтиленом, образуя с хорошими выходами β, β-дихлорвинил- и α-хлорвинилтрихлорсиланы соответственно. Мы уже сообщали [2], что $RSiHCl_2$, где $R = CH_3$ и C_2H_5, реагируют подобным же образом с трихлорэтиленом при 550—600°

$$RCl_2SiH + Cl_2C = CHCl \xrightarrow{550^\circ} RCl_2SiCH = CCl_2 + HCl.$$

Использование в этой реакции алкилдихлорсиланов вместо $HSiCl_3$ имеет ряд преимуществ как в смысле доступности исходного $RHSiCl_2$, так и в том, что образующийся дихлорсилан является веществом, пригодным для получения линейного вида полисилоксановых материалов.

В настоящей работе мы сообщаем об успешной конденсации CH_3Cl_2SiH с хлористым винилом при их совместном пропускании через нагретую до 550° пустую трубку

$$CH_3Cl_2SiH + ClCH = CH_2 \xrightarrow{550^\circ} CH_3Cl_2SiCH = CH_2 + HCl.$$

Выход винилметилдихлорсилана в этой реакции достигает 50%. Выскотемпературная реакция CH_3Cl_2SiH с цис-дихлорэтиленом в подобных условиях приводит к выходу 20% $ClCH{=}CHSiCH_3Cl_2$ и значительным количествам $Cl_2CH_3SiCH{=}CHSiCH_3Cl_2$. Высокотемпературная конденсация CH_3Cl_2SiH с хлористым перфторвинилом, аллилом и изокротилом также приводит с хорошими выходами к получению соответствующих алкенил(метил)дихлорсиланов. Надо отметить, что многоступенчатый синтез упомянутых соединений другими известными путями приводит к значительно более низким выходам этих соединений, а присоединение $HSiCl_2CH_3$ к ацетилену требует сложной аппаратуры [3]. Высокотемпературная конденсация CH_3HSiCl_2 с $BrCH{=}CHBr$ приводит к пестрой смеси веществ, и $BrCH{=}CHSiCl_2CH_3$ нам выделить не удалось. Подобное соединение было получено лишь отщеплением HBr от $Cl_3SiCHBrCH_2Br$ при помощи хлористого алюминия.

Ранее мы сообщали [4], что хинолин и хлористый алюминий отщепляют разные атомы хлора от $Cl_3SiCHClCH_2Cl$. В данном случае соблюдается та же закономерность

$$Cl_3SiCHBrCH_2Br \xrightarrow{\text{хинолин}} Cl_3SiCBr = CH_2 \xrightarrow{CH_3MgCl} (CH)_3SiCBr = CH_2$$

$$Cl_3SiCHBrCH_2Br \xrightarrow[AlCl_3]{} Cl_3SiCH = CHBr \xrightarrow{CH_3MgCl} (CH_3)_3SiCH = CHBr.$$

Синтез β-бромвинилтриметилсилана каким-либо иным путем в настоящее время трудно осуществим.

В заключение отметим, что как α-, так и β-бромвинилтриметилсиланы, в отличие от соответствующих хлоридов, легко образуют в тетрагидрофуране реакционноспособные гриньяровы реагенты. О синтезах на основе этих реагентов силилакриловых кислот и других соединений мы сообщим в ближайшее время.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Винилметилдихлорсилан $CH_2 = CHSiCl_2CH_3$. Через пустую стеклянную трубку диаметром 20 *мм* и длиной 570 *мм*, нагретую до 550°, пропускается ток хлористого винила (17 *л*/час). В эту же трубку добавлено со скоростью одной капли в секунду 280 *г* CH_3Cl_2SiH. Из конденсата, собранного в охлаждаемой льдом ловушке, выделено на колонке 143 *г* винилметилдихлорсилана с т. кип. 92,5—93°; n_D^{20} 1,429,5; выход 41,5%.

β-Хлорвинилметилдихлорсилан $ClCH = CHSiCl_2CH_3$ и 1,2-бис-(дихлорметилсилил)-этилен $CH_3Cl_2SiCH = CHSiCl_2CH_3$. Через вышеупомянутую трубку, нагретую до 600°, пропущена смесь, состоящая из 225 *г* метилдихлорсилана и 194 *г* цис-дихлорэтилена, со скоростью одна капля в секунду. Получено при перегонке на колонке 75 *г* $ClCH = CHSiCl_2CH_3$ с т. кип. 138—139°; n_D^{20} 1,4690; d_4^{20} 1,2629; найдено *MR* 38,71; вычислено *MR* 38,84; выход 21,4%

Найдено %:	C 20,53; 20,43;	H 2,91; 2,72;	Si 16,50; 16,68
$C_3H_5SiCl_3$. Вычислено %:	C 20,51;	H 2,87;	Si 16,00

Кроме того, выделена фракция, кипящая при 196—197°; n_D^{20} 1,4805, которая по анализу и спектру комбинационного рассеяния отвечает $CH_3Cl_2SiCH = CHSiCl_2CH_3$. Кубовых остатков 6,3 *г*.

β-**Бромвинилтрихлорсилан** $BrCH = CHSiCl_3$. В колбу с дефлегматором помещ[ено] 578 *г* α,β-дибромэтилтрихлорсилана [5] и 1 *г* хлористого алюминия. Содержимое ко[лбы] перегоняется при 50 *мм* в области ~ 70°. Получено 461 *г* конденсата, двукрат[ной] перегонкой которого на колонке выделено 33,4 *г* вещества, выкипающего при 133—1[3]°, n_D^{20} 1,4743; d_4^{20} 1,4355 и 124 *г* $BrCH = CHSiCl_3$; т. кип. 155—156°; n_D^{20} 1,5030; d_4^{20} 1,72[.]; найдено *MR* 41,30; вычислено *MR* 40,73; выход 28,7%

Найдено %: C 10,78; 10,86; H 1,03; 1,04; Si 11,76; 11,65
$C_2H_2SiBrCl_3$. Вычислено %: C 9,99; H 0,84; Si 11,68

β-**Бромвинилтриметилсилан** $BrCH = CHSi(CH_3)_3$. К CH_3MgCl, полученному в 1 *л* эфира из 38 *г* Mg, добавлено 124 *г* $BrCH = CHSiCl_3$. После 10-часового кипячен[ия] содержимое колбы разложено водой. Эфирный слой совместно с эфирными вытяжка[ми] из водного слоя высушен $CaCl_2$. После отгонки эфира перегонкой под вакуумом вы[де]лено 39 *г* β-бромвинилтриметилсилана с т. кип. 44° (18 *мм*); n_D^{20} 1,4675; d_4^{20} 1,16[.], найдено *MR* 42,32; вычислено *MR* 42,12; выход 42%

Найдено %: Si 15,67; 15,47
$C_5H_{11}SiBr$. Вычислено %: Si 15,67

α-**Бромвинилтриметилсилан** $CH_2 = C(Br)Si(CH_3)_3$. К CH_3MgJ, полученному в 0,7 *л* эфира из 35 *г* Mg и 210 *г* CH_3J, добавлено 98 *г* α-бромвинилтрихлорсилана [5] (т. ки[п]. 145,5°; n_D^{20} 1,4928; d_4^{20} 1,7151). После обычных обработок выделено 54 *г* α-бромвини[л]триметилсилана с т. кип. 47—48° (41 *мм*); n_D^{20} 1,4580; d_4^{20} 1,1562; найдено *MR* 42,2[.]; вычислено *MR* 42,12; выход 74%

Найдено %: C 33,88; 33,82; H 6,18; 6,39; Si 15,67; 15,47
$C_5H_{11}SiBr$. Вычислено %: C 33,52; H 6,18; Si 15,67

ВЫВОДЫ

1. Разработан метод синтеза с хорошими выходами и в простой аппаратуре ви[]нилметилдихлорсилина и β-хлорвинилметилдихлорсилана путем высокотемперату[р]ной конденсации CH_3SiHCl_2 с хлористым винилом и цис-дихлорэтиленом соотве[т]ственно.

2. При дегидробромировании $Cl_3SiCHBrCH_2Br$ хинолин отщепляет β-атом брома, а хлористый алюминий — α-атом брома.

3. α- и β-Бромвинилтриметилсиланы в тетрагидрофуране образуют реакционно[]способные гриньяровы реагенты.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
28. I. 1958

ЛИТЕРАТУРА

1. C. L. Agry, J. Amer. Chem. Soc. 71, 300 (1949); 74, 3895 (1952).
2. А. Д. Петров, В. Ф. Миронов и Д. Команич, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1957, 1939.
3. В. А. Пономаренко, В. Г. Черкаев, А. Д. Петров и Н. А. Задорожный, № 2, 24 (1958).
4. А. Д. Петров, В. Ф. Миронов и Д. Машанцкер, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1956, 550.
5. C. L. Agry, W. Hilling, J. Amer. Chem. Soc. 74, 2999 (1952).

В. К. ЗВОРЫКИНА, Ф. Д. АЛАШЕВ и Я. Л. ГОЛЬДФАРБ

ПОЛУЧЕНИЕ N-ОКИСЕЙ N-МЕТИЛАНАБАЗИНА

Продолжая развивать работу по исследованию N-окисей дитретичных циклических оснований [1, 2], мы провели окисление перекисью водорода ближайшего аналога никотина—N-метиланабазина—и получили все возможные его N-окиси (I,II и III).

Эти соединения были охарактеризованы в виде оснований и соответствующих пикратов и хлоргидратов. При восстановлении полученных N-окисей цинком в кислой среде во всех случаях с хорошим выходом был получен N-метиланабазин, идентифи-

3% H_2O_2 на холоде
30% H_2O_2 при нагрев
Zn + H^+
30% H_2O_2 CH_3COOH(лед)
Zn + H^+
Zn + H^+
SO_2
(III) (I) (II)

пированный в виде пикрата. Эта реакция, так же как и самые способы получения N-окисей, с несомненностью доказывают строение N-окисей N-метиланабазина и наличие в полученных соединениях неразомкнутого пиперидинового кольца.

Предварительные опыты, проведенные нами с целью окисления неалкилированного анабазина, показали, что в этом случае, как и следовало ожидать на основании работ Вольфенштейна [3], процесс окисления сопровождается размыканием пиперидинового кольца. В реакционной смеси нами обнаружены три продукта кислотного характера, строение которых в настоящий момент уточняется.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

N, N′-диокись N-метиланабазина. Раствор 25 *г* N-метиланабазина в смеси 600 *мл* ледяной уксусной кислоты и 100 *мл* 28,8%-ной перекиси водорода нагревался при температуре 50—60° 17 час. Растворитель отогнан в вакууме при 70°. Остаток — вязкое, почти бесцветное масло — обработан 2 раза 50 *мл* воды и 2 раза 50 *мл* спирта (каждый раз с последующей отгонкой в вакууме), растворен в 50 *мл* абсолютного спирта и переведен в хлоргидрат.

Дихлоргидрат N, N′-диокиси N-метиланабазина получен в квадратных табличках, очень гигроскопичных, разлагающихся при 200—204°, при приливании спирта, насыщенного HCl, к охлажденному раствору основания. Выход 30 *г* (75%); H ≈ 4,5. Из маточного раствора получено некристаллизующееся масло

Найдено %: C 46,68; 46,78; H 6,52; 6,34; N 9,74; 9,57
$C_{11}H_{18}N_2O_2Cl_2$. Вычислено %: C 46,98; H 6,45; N 9,96

Монопикрат N, N′-диокиси N-метиланабазина осажден пикриновой кислотой из водного раствора продукта реакции, взятого непосредственно после отгонки растворителя; его т. пл. 225—226° (с разложением); из воды кристаллизуется в желтые иглы

Найдено %: C 46,80; 46,85; H 4,28; 4,20
$C_{17}H_{19}N_5O_9$. Вычислено %: C 46,86; H 4,38

Тот же пикрат получен из хлоргидрата.

Основание N, N′-диокиси N-метиланабазина. Раствор 17 *г* дихлоргидрата N, N′-диокиси N-метиланабазина в 20 *мл* воды обработан поташом. Выделившееся основание извлечено изобутиловым спиртом, экстракт высушен прокаленным поташом и растворитель отогнан. Получено 8,30 *г* (66%) твердого, слегка окрашенного основания; после обработки ацетоном оно представляет собой бесцветные гигроскопичные кристаллы, плавящиеся при 211°; pH ≈ 6,5.

Найдено %: C 62,48; 62,73; H 7,59; 7,67; N 13,68
$C_{11}H_{16}N_2O_2$. Вычислено %: C 63,43; H 7,74; N 13,45

Восстановление N, N′-диокиси N-метиланабазина. 1 *г* дихлоргидрата N, N′-диокиси N-метиланабазина восстановлен цинковой пылью в 12%-ной HCl. Раствор подщелочен при охлаждении порошкообразным NaOH; всплывший слой масла извлечен эфиром. Растворитель отогнан, остаток растворен в воде и переведен в пикрат. После перекристаллизации из спирта получено 1,65 *г* (73%) пикрата с т. пл. 233°, не дающего депрессии в смешанной пробе с чистым образцом дипикрата N-метиланабазина.

Py-N-окись N-метиланабазина. В раствор 2,6 *г* N, N′-диокиси N-метиланабазина в 50 *мл* абсолютного спирта при охлаждении пропускался до насыщения ток сухого SO_2. Раствор оставлен на ночь. После удаления избытка SO_2 пропусканием воздуха и отгонки спирта в вакууме получен светло-желтый вязкий продукт. После

обработки его насыщенным раствором поташа, извлечения изобутиловым спирт[illegible] и отгонки растворителя в вакууме получено 1,85 *г* (77%) основания в виде вязко[illegible] гигроскопичного желтого масла, закристаллизовать которое не удалось; pH > [illegible] Для анализа образец был высушен в вакууме при 100°

Найдено %: C 68,14; 68,22; H 8,14; 8,34; N 14,50; 14,42
$C_{11}H_{16}N_2O$. Вычислено %: C 68,72; H 8,39; N 14,57

Дипикрат Py-N-окиси N-метиланабазина получен в виде желтых игл с т. п[illegible] 168,5—169,5° (из воды или спирта)

Найдено %: N 16,99; 16,93
$C_{23}H_{22}N_8O_5$. Вычислено %: N 17,23

Дихлоргидрат Py-N-окиси N-метиланабазина получен в виде весьм[illegible] гигроскопичных, бесцветных кристаллов; высушенный в вакуум-эксикаторе, он пл[illegible] вится при 179—181°; pH ≈ 4,5.

Найдено %: C 49,61; 49,81; H 6,69; 6,69
$C_{11}H_{18}N_2OCl_2$. Вычислено %: C 49,82; H 6,84

Восстановление Py-N-окиси N-метиланабазина проведено в описанных выш[illegible] условиях. Из 0,05 *г* основания получено 0,09 *г* (54,6%) пикрата с т. пл. 228,5—229,5[illegible] Смешанная проба с образцом дипикрата N-метиланабазина (т. пл. 233°) расплавилас[illegible] при 228,5—229,5°.

Pi-N-окись N-метиланабазина [4]. К 10 *г* N-метиланабазина добавлен 300 *мл* 2,7%-ной H_2O_2, раствор оставлен при комнатной температуре на 40 дней. Не[illegible] прореагировавшая H_2O_2 разложена платиновой чернью. Из 100 *мл* (1/3) раствора (А[illegible] выделен пикрат; из остального количества после обычной обработки получено 7 *г* (96%[illegible] слегка окрашенного твердого, очень гигроскопичного основания Pi-N-окис[illegible] N-метиланабазина. Для анализа основание было переосаждено гептаном из бензола[illegible] Получены бесцветные гигроскопичные кристаллы с т. пл. 180—181°; pH≈6,5. Кристал[illegible] лическая Pi-N-окись высушена в вакууме при 110°

Найдено %: C 68,90; 68,95; H 8,40; 8,42; N 14,85; 14,82
$C_{11}H_{16}N_2O$. Вычислено %: C 68,72; H 8,39; N 14,57

То же основание Pi-N-окиси образовалось при нагревании N-метиланабазин[illegible] с 28,8%-ной H_2O_2 на кипящей водяной бане в течение 1 часа. Пикрат, полученны[illegible] из продукта реакции, оказался идентичным с дипикратом Pi-N-окиси N-метил[illegible] анабазина.

Дипикрат Pi-N-окиси N-метиланабазина получен добавлением [illegible] 100 *мл* раствора (А) водного раствора 8,25 *г* пикриновой кислоты. После перекристал[illegible] лизации осадка из воды получено 9,6 *г* (86%) дипикрата Pi-N-окиси N-метил[illegible] анабазина в виде игл темно-желтого цвета с т. пл. 179—181°

Найдено %: C 42,58; 42,66; H 3,27; 3,21; N 17,57; 17,34
$C_{23}H_{22}N_8O_{15}$. Вычислено %: C 42,46; H 3,41; N 17,23

Дихлоргидрат Pi-N-окиси N-метиланабазина получен из пикрата обработкой его разбавленной соляной кислотой (1 : 1). После высушивания в вакууме при 110° дихлоргидрат плавился при 175,5° (очень гигроскопичен); pH ≈ 4,5.

Найдено %: C 49,60; 49,80; H 6,81; 6,80; Cl 26,87; 26,57
$C_{11}H_{18}N_2OCl_2$. Вычислено %: C 49,82; H 6,84; Cl 26,74

Восстановление Pi-N-окиси N-метиланабазина. Из 0,21 *г* основания Pi-N-окиси N-метиланабазина после восстановления цинком в соляной кислоте получено 0,54 *г* (78%) пикрата с т. пл. 228—229°. Смешанная проба с образцом дипикрата N-метиланабазина (т. пл. 233°) расплавилась при 231°.

ВЫВОДЫ

1. Получены не описанные ранее в литературе основания N-окисей N-метиланабазина: N,N′-диокись, Py-N-окись и Pi-N-окись, а также их пикраты и хлоргидраты
2. Строение N-окисей N-метиланабазина доказано восстановлением их цинком и соляной кислотой в N-метиланабазин, идентифицированный в виде дипикрата.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
29. I. 1958

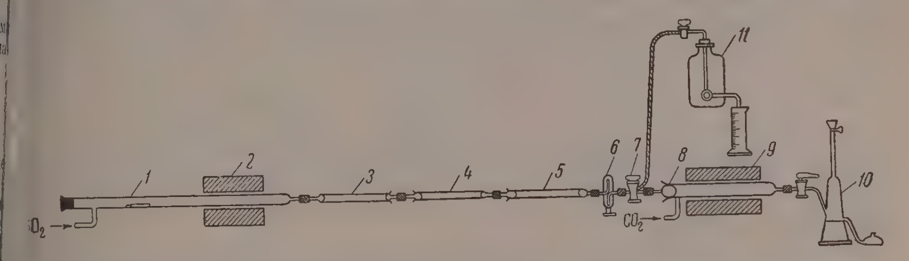
ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Л. Гольдфарб и В. К. Зворыкина, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1958, 745.
2. Я. Л. Гольдфарб и В. К. Зворыкина, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. (в печати).
3. R. Wolffenstein, Ber. 25, 2777 (1892).
4. A. Pinner, R. Wolffenstein, Ber. 24, 61 (1891).

В. А. КЛИМОВА и Г. Ф. АНИСИМОВА

ОДНОВРЕМЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ УГЛЕРОДА, ВОДОРОДА И АЗОТА

Вслед за углеродом и водородом азот является одним из тех элементов, который чаще всего приходится определять при анализе органических соединений. Целесообразность его определения одновременно с углеродом и водородом не подлежит сомнению, а, между тем, для этого не существует быстрого и надежного метода. Предлагаемый нами метод одновременного определения C, H и N состоит в пиролитическом разложении вещества в быстром токе кислорода в пустой трубке для сожжения. Углерод и водород при этом количественно окисляются до двуокиси углерода и воды [1],



Аппаратура для одновременного определения C, H и N: *1*—трубка для сожжения; *2* — электропечь; *3*, *4*, *5* — поглотительные аппараты для воды, окислов азота и углекислоты; *6* — заключительная трубка; *7* — трехходовой кран; *8* — трубка с препаратом меди; *9* — электропечь; *10* — азотометр; *11* — аспиратор

а азот выделяется частично в виде окислов и частично в виде элементарного азота[2,3]. Образовавшиеся вода, окислы азота и двуокись углерода поглощаются соответственно ангидроном, раствором двухромовокислого калия в серной кислоте, нанесенным на силикагель, аскаритом и взвешиваются [4—5]. Элементарный азот в смеси с большим избытком кислорода проводится над препаратом меди, где кислород поглощается, после чего азот вытесняется двуокисью углерода в азотометр, собирается над раствором KOH и измеряется. Содержание азота в веществе складывается из полученного в виде окислов и в виде элементарного азота.

Чистый кислород получается каталитическим разложением пергидрола в присутствии окиси меди. Кислород собирается в газометре над насыщенным раствором поваренной соли. На одно сожжение расходуется 500 *мл*. Холостой опыт для этого количества кислорода дает 0,032—0,037 *мл* непоглощенного газа. Скорость тока кислорода 20—25 *мл/мин*.

Таблица

№ по пор.	Формула вещества	C в % найдено	C в % вычислено	Δ	H в % найдено	H в % вычислено	Δ	N в % найдено	N в % вычислено	Δ
	$C_7H_{15}ON_2$	53,36		0,14	9,39		0,16	26,81		0,06
1		53,46	53,50	0,04	9,39	9,55	0,16	26,73	26,75	0,02
	$C_6H_3(OH)(NO_2)_2$	31,42		0,02	1,25		0,06	18,25		0,09
2			31,44			1,31			18,34	
		31,20		0,22	1,25		0,06	18,20		0,14
	$C_3H_7—C—C_2H_5$	51,30		0,13	5,63		0,08	20,03		0,03
3	‖ $N—NH—C_6H_3(NO_2)_2$		51,43			5,71			20,0	
		51,60		0,17	5,67		0,04	19,83		0,17
	$C_{13}H_{20}N—NH—C_6H_3(NO_2)_2$	61,41		0,12	6,53		0,08	15,2		0,15
4			61,29			6,45			15,05	
		61,44		0,15	6,57		0,13	15,23		0,18
	$C_8H_{15}ON_3$	59,51		0,16	8,25		0,04	23,38		0,18
5			59,67			8,29			23,20	
		59,75		0,08	8,35		0,06	23,08		0,12

Для приготовления препарата меди к раствору 150 *г* $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ в 1200 *мл* воды, нагретому до 60°, приливается 300 *мл* 40%-ного раствора NaOH. В реакционную массу добавляется 15 *г* силикагеля, высушенного при температуре 200° в течение 2,5 час.; смесь перемешивается и оставляется на ночь. Затем реакционная масса промывается

декантированием до отсутствия щелочной реакции (проба с фенолфталеином) и фильтруется. Полученная темная масса высушивается при периодическом перемешивани в сушильном шкафу при 200° в течение 6—7 час.; при этом она распадается на зерн и в таком виде восстанавливается в токе водорода при 250—280°. Рабочая температур препарата 250—280°. 1 *г* его поглощает ∼ 100 *мл* кислорода.

Аппаратура представляет собой установку для скоростного микроопределени углерода и водорода [1], к заключительной трубке которой присоединяется трехходовой кран, соединенный со склянкой Мариотта и со стеклянной трубкой, наполненно препаратом меди. Трубка с препаратом меди имеет боковой отвод, соединенный с аппаратом Киппа, а вытянутым в клюв концом присоединяется к крану азотометр (фиг.).

Для выполнения анализа навеска 2 — 8 *мг* анализируемого вещества помещается в стаканчик. После внесения его в трубку для сожжения через установку пропускается 400—500 *мл* кислорода для удаления воздуха, внесенного со стаканчиком и попавшего вследствие диффузии в поглотительные аппараты во время взвешивания. Трубка с медью в это время соединяется с аппаратом Киппа и проверяется отсутствие в ней воздуха (наличие микропузырьков в азотометре). Затем кран аппарата Киппа закрывается, заключительная трубка соединяется с трубкой с препаратом меди, и начинается сожжение (пиролиз (1)). Продолжительность сожжения 20—25 мин. По окончании сожжения поглотительные аппараты взвешиваются, а азот вытесняется в азотометр и измеряется. Общая продолжительность анализа 60—65 мин. Предлагаемым методом был проанализирован ряд азотсодержащих веществ. Данные анализа приводятся в таблице.

ВЫВОДЫ

Показана возможность одновременного определения углерода, водорода и азота путем пиролитического разложения органических веществ в токе кислорода в пустой трубке для сожжения. Углерод и водород определяются как обычно, а азот — по сумме образовавшихся окислов и элементарного азота.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
14. II. 1958

ЛИТЕРАТУРА

1. М. О. Коршун и В. А. Климова, Ж. аналит. химии 2, 5, 274 (1947).
2. М. О. Коршун и В. А. Климова, Ж. аналит. химии, 3, 3, 176 (1948).
3. A. Friedrich, Mikrochemie 23, 129 (1937).
4. В. А. Климова и М. О. Коршун, Ж. аналит. химии, 6, 4, 230 (1951).
5. В. А. Климова и К. С. Забродина, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. (в печати).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 6

ПИСЬМА РЕДАКТОРУ

РАСЧЕТ ЭНЕРГИИ СОПРЯЖЕНИЯ ДЛЯ $\bar{S}$-ТРИФЕНИЛЦИКЛОПРОПЕНИЛ-КАТИОНА

Глубокоуважаемый редактор!

В связи с сообщением о синтезе $\bar{S}$-трифенилциклопропенил-катиона [1] нами проведен расчет указанного соединения методом ЛКАО МО в π-электронном приближении. Мы исходили из предположений: 1) σ-скелет плоский и имеет группу симметрии C_{3v}; 2) все длины связей одинаковы; 3) все кулоновские интегралы равны между собой (и равны α); 4) все резонансные интегралы равны между собой (и равны β); 5) интегралами перекрывания АО пренебрегается.

Расчет показал существование замкнутой (в смысле Хюккеля) электронной оболочки. 20 π-электронов системы занимают 10 молекулярных орбиталей, имеющих энергии (в порядке возрастания): $\alpha + 2{,}61\ \beta$, $\alpha + 2{,}06\ \beta$ (дважды вырожденный уровень), $\alpha + 1{,}79\ \beta$, $\alpha + 1{,}15\ \beta$ (дважды вырожденный уровень), $\alpha + \beta$ (трижды вырожденный уровень) и $\alpha + 0{,}76\ \beta$.

Для рассматриваемого соединения энергия сопряжения по сравнению с системой с изолированными двойными связями равна 9,16 β, и превышает сумму энергий сопряжений в фенильных кольцах и циклопропенил-катионе на 1,16 β.

Д. А. Бочвар, И. В. Станкевич
и А. Л. Чистяков

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
26.II.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Ronald Breslow, J. Amer. Chem. Soc. 79, 5318 (1957)

ПОВЕДЕНИЕ ДИАСТЕРЕОИЗОМЕРОВ ПРИ РЕАКЦИЯХ S_N2

Глубокоуважаемый редактор!

Нами показано, что реакция бромгидринов типа (I) с тиофенолятом натрия RCHBr — CH(OH)R (I) + $C_6H_5SNa \rightarrow RCH(SC_6H_5)$ — CH(OH)R + NaBr протекает в метаноле по механизму S_N2, причем трео- и эритро-изомеры вступают в реакцию с различной скоростью. При 34° отношение полупериодов реакций эритро- и трео-форм составляет: для 2-бром-1,2-дифенилэтанола ($R=C_6H_5$)—2; для 3-бром-1,4-диацетоксибутанола-2 ($R = CH_3COO$) — 1,4; для 3-бромбутанола-2 ($R = CH_3$) — 1,2. Таким образом, трео-изомеры реагируют быстрее эритро-соединений, причем разница в скоростях реакций возрастает с объемом заместителя R. Это явление может быть объяснено на основании конформационных представлений, если допустить, что бромгидрины реагируют в конформации, в которой наименьший заместитель при соседнем с реагирующим центром асимметричном С-атоме (в данном случае водород) располагается в одной плоскости с атакующим реагентом [1]. В такой «реакционной конформации» заместители R взаимно трансоидны в случае трео- и скошены в случае эритро-бромгидринов. Поэтому для эритро-изомеров требуется более высокая энергия активации.

Соответственно ведут себя также дибромиды RCHBr—CHBrR. Так, из двух дибромстильбенов только *dl*-форма дает с C_6H_5 SNa 1-бром-2-фенилтио-1,2-дифенилэ ан с т. пл. 61—65° (найдено %:C 65,03;H 4,58), тогда как мезо-дибромстильбен переходит в транс-стильбен. Различное поведение диастереоизомеров в данном случае вызвано тем, что реакционная конформация мезо-формы требует скошенной ориента-

ции двух фенильных групп, стерическое отталкивание которых относительно велико. Мезо- и *dl* 2,3-дибромбутандиолы-1,4, у которых заместители R меньше, реагируют с C_6H_5SNa нормально (хотя и с разной скоростью), образуя стереоизомерные 2,3-ди(фенилтио)бутандиолы-1,4 с т. пл. 77—79° (найдено %: C 62,75; H 6,01; S 20,60) и с т. пл. 95—96° (найдено %: C 62,70; H 6,12; S 20,74). Данные конформационного анализа указывают на то, что явление неодинаковой реакционной способности трео- и эритро-форм при реакциях S_N2 носит общий характер и должно обнаружиться также же и в других рядах.

Л. Д. Бергельсон и Л. П. Баденкова

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
1.IV.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. D. J. Cram, F. A. Abd. Elhafez, J. Amer. Chem. Soc. 78, 793 (1956)

Глубокоуважаемый редактор!

Химия диацетилена за последнее время привлекает внимание исследователей. В настоящем письме авторы сообщают об особенностях взаимодействия диацетилена с некоторыми аминоспиртами. Было показано, что β-(диэтиламино)этанол вступает в реакцию с диацетиленом, в отличие от незамещенных алкиловых спиртов, при комнатной температуре без катализатора с образованием 1-(β-диэтиламино)этоксибутен-1-ина-3- (I) (выход 80—90%).

$$HC \equiv C - C \equiv CH + HOCH_2CH_2N(C_2H_5)_2 \rightarrow \underset{(I)}{HC \equiv C - CH = CHOCH_2CH_2N(C_2H_5)_2}.$$

Моноэтаноламин взаимодействует с диацетиленом в аналогичных условиях, но с образованием продукта присоединения двух молекул аминоспирта к молекуле диацетилена (типа ацеталя бутин-2-аля-1), как по гидроксильной, так и по аминогруппе (выход 70%).

Этинилвиниловый эфир (I) присоединяет вторую молекулу β-(диэтиламино)этанола в более жестких условиях (при температуре кипения в вакууме, в присутствии алкоголята калия), образуя ди-(β-диэтиламиноэтокси)бутадиен-1,3 предположительно следующего строения (II) (выход 55—60%):

$$(I) \xrightarrow{(C_2H_5)_2NCH_2CH_2OH} \underset{(II)}{(C_2H_5)_2NCH_2CH_2OCH = CH - CH = CHOCH_2CH_2N(C_2H_5)_2}$$

Присоединение бутанола и этилмеркаптана к этинилвиниловому эфиру (I) протекает также с образованием соответствующих бутадиенов-1,3. Этим этинилвиниловый эфир (I) отличается от этинилвинилалкиловых эфиров, которые, присоединяя спирт, дают только ацетали бутин-2-аля-1. В случае бутилового спирта, наряду с диеном, был получен следующий ацеталь: $CH_3-C\equiv C-CH(OC_4H_9)OCH_2CH_2N(C_2H_5)_2$. Строение полученных соединений было доказано гидролизом и спектральным анализом.

М. Ф. Шостаковский, И. А. Чекулаева и Л. В. Кондратьева

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
16.IV1.958

ПУТЬ СИНТЕЗА КОЛЬЦА А ТЕТРАЦИКЛИНОВ

Глубокоуважаемый редактор!

В 1957 г. нами был описан [1] синтез трициклических соединений, у которых два кольца сходны по своему строению с кольцами D и C тетрациклинов, а третье, отвечающее кольцу B, содержит двойную связь или потенциальную карбонильную группу; последнее обстоятельство создавало предпосылки для дальнейшего построе-

ния кольца А тетрациклинов. В настоящее время нами изучен один из путей синтеза этого кольца, заключающийся в следующем: в исходный кетон вводят группировку $CHX \cdot CO_2R$, кетоэфир (I) этинилируют, этинилкарбинол (II; Y = C≡CH) гидратируют в нейтральной среде и оксикетоэфир (II; Y = Ac) циклизуют в оксидикетон (III; Z=H), который карбоксамидируют изоцианатами в соединения (III; Z = CONHR).

(I) (II) (III)

В модельном синтезе кетоэфир (I; X = H) при действии HC≡CNa в жидк. NH_3 (—50°, 1 час.) был превращен в этинилкарбинол (II; X = H, Y = C≡CH) (выход 85%, т. кип. 84°/0,02 *мм*, n_D^{17} 1,4832. Найдено %: C 68,74; H 8,57). Аналогично кетоэфир (I; X = NMe_2) (семикарбазон т. пл. 176°. Найдено %: C 55,21; H 8, 52; N 20,00), полученный из циклогексанона через циклогексанонилиденуксусный эфир, был превращен в этинилкарбинол (II; X = NMe_2, Y = C≡CH) (выход 60%, т. пл. 97°. Найдено %: C 66,47; H 9,10; N 5,68). Этинилкарбинол (II; X = H, Y = C≡CH) был при помощи $(AcO)_2Hg$ в EtOH (20°, 24 часа) гидратирован в ацетилкарбинол (II; X = H, Y = Ac) (выход 65%, т. кип. 92°/0,03 *мм*, n_D^{17} 1,4735. Найдено %: C 62,77; H 8,99), циклизующийся под влиянием EtONa в EtOH (20°, 12 час.) в оксидикетон (III; X = Z = H) [выход 99%, т. пл. 179°, $\lambda_{макс}^{EtOH}$ 263 mμ (lg ε 4,14; *c* 2,4·10^{-5}). Найдено % : C 65,97; H 8,10]*. Na-енолят последнего, например, с PhNCO (в $HCONMe_2$, 60°, 5 час.) образует карбоксанилидооксидикетон (III; X=H, Z = CONHPh) [выход 40%, т. пл. 151°, $\lambda_{макс}^{EtOH}$ 270 mμ (lg ε 4,40; *c* 2,8·10^{-5}). Найдено %: C 67,75; H 6,48; N 4,71].

М. М. Шемякин, М. Н. Колосов,
Ю. А. Арбузов, В. В. Оноприенко
и Г. А. Шатенштейн

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР и
Институт биологической и медицинской химии
Академии медицинских наук СССР

Поступило
29.IV.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. М. М. Шемякин, М. Н. Колосов, М. Г. Карапетян и Е. С. Чаман Докл. АН СССР 112, 669 (1957).
2. Huang Yao-Tseng, Hsu Yuan-Yao, Acta Chimica Sinica 24, 47 (1958).

* Одновременно и независимо это соединение было синтезировано Хуан Яо-Дзеном с сотр. [2].

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 6

ХРОНИКА

НИКИТА АЛЕКСАНДРОВИЧ ТОРОПОВ

(к пятидесятилетию со дня рождения)

Директор Института химии силикатов АН СССР, действительный член Академии строительства и архитектуры СССР, крупный исследователь в области силикатов, проф. Никита Александрович Торопов родился 11 июля 1908 г. Н. А. Торопов окончил Геохимическое отделение Ленинградского политехнического института в 1930 г. Он один из ближайших учеников и последователей акад. Д. С. Белянкина. После окончания института и до сегодняшнего дня Н. А. Торопов находится на педагогической работе в Ленинградском технологическом институте им. Ленсовета, сначала ассистентом, затем доцентом и с 1940 г.— профессором. Н. А. Торопов организовал в институте минералогический кабинет и наладил практические работы, прочитав различные курсы (кристаллография, минералогия и петрография, кристаллохимия, физическая химия силикатов). Н. А. Торопов подготовил более двадцати пяти кандидатов наук, успешно защитивших свои диссертации. В различных городах Советского Союза (Львов, Чимкент, Свердловск, Рига, Днепропетровск и др.) работают ученики Н. А. Торопова, развивающие отдельные отрасли технической петрографии и физической химии силикатов.

Научные исследования Н. А. Торопова имеют значение для всей силикатной промышленности и других отраслей техники. В исследованиях, осуществляемых в лабораториях Н. А. Торопова, широко применяются усовершенствованные кристаллооптические приемы, ионизационный метод рентгенографии, проводятся синтезы силикатов при высоких температурах и т. д.

Для научной деятельности Н. А. Торопова характерно умение по материалам исследований технических продуктов ставить важные, принципиальные научные задачи физико-химического характера. Так, работы, связанные с производством глинозема, вызвали исследование систем: $BaO — Al_2O_3$, $Na_2O \cdot Al_2O_3 — Na_2O \cdot Fe_2O_3$ и др. Показав, что в результате реакции нефелина с карбонатом кальция, наряду с глиноземом и щелочами, образуется двухкальциевый силикат, обладающий вяжущими свойствами, Н. А. обосновал возможность комплексной переработки нефелина.

Н. А. Тороповым разработано много новых приемов аналитического и петрографического контроля, получивших широкое применение. Распространению петрографической методики на заводах много содействовали выпущенные Н. А. книги по петрографическому контролю цементного клинкера и шлаков. В связи с большим значением, которое приобрели после второй мировой войны в технике связи неметаллические магнитные материалы — ферриты, Н. А. ставит исследование ряда двойных и тройных систем, содержащих окись железа. За работы по ферритам Н. А. Торопову с группой сотрудников была присуждена Сталинская премия.

ОБЩЕЕ СОБРАНИЕ ОТДЕЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ НАУК АН СССР 27—28 ФЕВРАЛЯ 1958 г.

27—28 февраля 1958 г. под председательством академиков А. П. Виноградова и В. Н. Кондратьева состоялось общее собрание Отделения химических наук АН СССР. Член-корр. АН СССР Г. И. Чуфаров выступил с докладом на тему: «О некоторых каталитических явлениях в процессах восстановления окислов и сульфидов металлов». Докладчик отметил, что процессы восстановления окислов сульфидов металлов и других химических соединений твердыми и газообразными восстановителями многостадийны; они включают в себя акты адсорбции газообразных молекул восстановителя и десорбции газообразных продуктов реакции, химическую реакцию восстановления на внешней поверхности окисла, сульфида, разрушение кристаллической решетки исходного вещества и построение решетки твердого продукта реакции, диффузию в твердой фазе. Ломка старых и возникновение новых связей здесь осуществляется при непосредственном участии восстановителя, который отрывает анионы кристаллической решетки путем установления с ними прочных связей.

В некоторых случаях скорость отнятия кислорода восстановителем оказывается

соизмеримой со скоростью диффузии ионов металла или кислорода в кристаллической решетке. Поэтому на суммарную скорость процесса большое влияние оказывают кристаллохимические превращения и иногда они являются наиболее медленным этапом восстановления, требующим пространственного перераспределения катионов и анионов. В этих случаях добавки веществ, повышающих подвижность частиц, расположенных в реакционной зоне, должны сильно ускорять процесс, так как они облегчают поверхностную миграцию ионов и уменьшают тем самым энергетические трудности распада одной решетки и создания другой.

В докладе был приведен экспериментальный материал, полученный в руководимой докладчиком лаборатории, по ускоряющему влиянию K_2O и Na_2O на скорость восстановления окислов железа, никеля, кобальта, меди, марганца, ферритов никеля, кобальта и других сложных химических соединений, а также сульфида цинка. Как сказал докладчик, в некоторых случаях действие добавок не сводится только к увеличению скорости процесса, но они изменяют кинетическую картину восстановления. Была обнаружена специфичность в ускоряющем влиянии соединений калия и натрия.

Г. И. Чуфаров указал, что особый интерес представляют исследования по восстановлению ферритов и других более сложных химических соединений. Здесь отнятие кислорода восстановителем сопровождается сложной перестройкой решетки исходного вещества на две новые, пространственно отделенные друг от друга. Трудность кристаллохимических превращений в этом случае заключается в том, что требуются макроскопические перемещения ионов, равномерно распределенные в исходном веществе. В таких случаях наблюдаются особенно сильные влияния посторонних веществ на скорость восстановления. Полученный экспериментальный материал по влиянию добавок на процесс восстановления окислов, сульфидов, ферритов и других соединений находит объяснение с позиций современных представлений электронных процессов, развивающихся в полупроводниках, каковыми являются исследованные окислы, сульфиды и обусловливающие их химические свойства. Примененные в качестве добавок окислы калия и натрия обладают значительной летучестью; они, как показал докладчик, адсорбируются на поверхности восстанавливаемого окисла или на реакционной поверхности. В результате электронного взаимодействия адсорбированных окислов калия и натрия с ионами поверхностного слоя решетки увеличивается подвижность (миграция) ионов, облегчающая кристаллохимические превращения, происходящие при восстановлении окислов и сульфидов металлов. Кроме того, введение примесей изменяет концентрацию электронного и дырочного газа в этих окислах и сульфидах, которая определяет реакционную способность адсорбированных молекул восстановителя, а следовательно, и скорость процесса. Различие в электронных взаимодействиях между добавками и решеткой окислов или сульфидов приводит к тому, что введение одной и той же добавки неодинаково влияет на восстановление разных окислов, а один и тот же окисел восстанавливается по-разному в присутствии различных добавок. Докладчику были заданы многочисленные вопросы.

Доктор химических наук Л. А. Блюменфельд доложил на тему: «Миграция электронов при ферментативном катализе и строение белков». В начале своего доклада Л. А. Блюменфельд упомянул о работе, проделанной в 1954 г. Коммонером Таунсендом и Пейком, которые методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) обнаружили неспаренные электроны в лиофилизованных тканях растительного и животного происхождения. Исследование этого явления, изучение формы и ширины линий ЭПР и условий их возникновения привели докладчика к выводу о том, что наблюдаемые неспаренные электроны принадлежат белковым структурам, но появляются в них только во время протекания ферментативных процессов. Эти электроны имеют «примесное» происхождение, причем роль донорной или акцепторной «примеси» играет молекула субстрата, временно образующая комплекс с ферментом. Форма и ширина линии свидетельствуют о большой степени делокализации неспаренных электронов по белковой структуре. Докладчик высказал предположение о том, что эта делокализация в нативных белковых структурах происходит вдоль регулярных цепочек водородно-пептидных связей, идущих поперек главных пептидных цепей и играющих роль «каналов проводимости».

Для доказательства указанных предположений Л. А. Блюменфельдом совместно с А. Э. Калмансоном были исследованы спектры ЭПР свободных радикалов, появляющихся в результате гамма-облучения аминокислот, пептидов, нативных и денатурированных белков и лиофилизованных тканей. При облучении сухих препаратов аминокислот и пептидов, как было показано, возникают большие количества положительных ион-радикалов с широкими характерными линиями ЭПР, обладающими, как правило, сверхтонкой структурой за счет взаимодействия магнитного момента неспаренного электрона с магнитными моментами ядер атомов водорода. Для нативных белков выход радикалов уменьшается на 3—4 порядка и получаются узкие линии ЭПР без сверхтонкой структуры, аналогичные линиям ЭПР, наблюдаемым в ферментативных препаратах. Эти данные показали, что в нативных белковых структурах выбитые при облучении электроны с большой вероятностью возвращаются по «каналам проводимости» к «дыркам». Оставшиеся незакрытыми «дырки» с неспаренными электронами делокализованы и дают узкие линии ЭПР без сверхтонкой структуры. Действительно, в результате предварительной тепловой денатурации, разрушающей регулярную сетку водородных связей, облученные белки дают широкие линии ЭПР со сверхтонкой струк-

турой, а выход радикалов повышается в 100—500 раз. Развиваемые докладчиком представления позволяют, по его мнению, подойти к объяснению некоторых особенностей ферментативных окислительно-восстановительных процессов. В прениях по докладу выступили доктор хим. наук В. Г. Левич и доктор физ.-мат. наук Ф. Ф. Волькенштейн.

Член-корр. АН СССР Д. Н. Курсанов (соавторы М. Е. Вольпин и И. С. Ахрем) доложил на тему: «Исследования в области ароматической системы тропилия». Докладчик и его сотрудники поставили своей задачей исследование иона тропилия как новой небензойной ароматической системы, вместе с тем являющейся стабильным ионом карбония. В соответствии с этим была проведена работа по изысканию новых путей получения соединений тропилия и исследованию их свойств. Было изучено действие различных электрофильных реагентов на циклогептатриен и найдено, что многие из них превращают циклогептатриен в соли тропилия. В некоторых случаях, например при действии пятихлористого фосфора, эта реакция, как было показано, протекает с количественным выходом.

Изучение различных солей тропилия позволило найти весьма мало растворимые соли, удобные для индикации тропилия (например гексахлорплатинат, тетрафенилборат, меркуртетрайодид). Тропилиевая соль тетрафенилбора оказалась интересной также в том отношении, что ее анион не способен образовывать иные связи, кроме чисто ионных. Последнее является дополнительным подтверждением природы остатка C_7H_7 в солях тропилия. Был исследован вопрос, с какими анионами тропилий образует ионные и с какими ковалентные связи, переходя при этом в производные циклогептатриена. Были изучены некоторые вопросы, относящиеся к реакционной способности тропилия; в соответствии с его природой как иона карбония следовало ожидать проявления тропилием электрофильной реакционной способности. Это положение находит экспериментальное подтверждение. Было найдено, что соли тропилия обладают способностью присоединяться к этиленовым связям, активированным электродонорными группами, например виниловых эфиров.

Докладчик сообщил, что соли тропилия взаимодействуют также с обширным кругом органических веществ, обладающих подвижным водородом (β-дикетоны, β-дикарбоновые кислоты, альдегиды и т. д.). Было найдено, что в аналогичные реакции вступают и соединения ряда бензола с электродонорными заместителями (фенолы, нафтолы). Дитропиловый эфир $(C_7H_7)_2O$ также оказался способным к большинству этих реакций. Таким образом найденные реакции являются, по-видимому, довольно общим методом введения тропилиевой группировки в разнообразные органические вещества. В прениях по докладу выступили: акад. А. Н. Фрумкин, член-корр. Б. В. Некрасов, доктор хим. наук М. Е. Дяткина, канд. хим. наук Г. В. Быков, доктор физ.-мат. наук А. И. Китайгородский и др.

Доктор химических наук Г. А. Разуваев сделал доклад на тему: «Реакции ацилокси-радикалов в жидкой фазе». Докладчиком было проведено исследование кинетики реакции перекиси бензоила и ацетилбензоила со спиртами, которое показало, что здесь имеет место цепной процесс: радикал, образовавшийся за счет отрыва водорода от спирта, инициирует распад перекиси. Было изучено влияние на ход реакции различных добавок, смешивающихся со спиртами жидкостей, дифенилпикрилгидразила и металлов. По своему действию жидкие добавки разделяются на следующие группы: 1) не влияющие на скорость реакции — вода, уксусная кислота; 2) оказывающие ограниченное замедляющее действие — бензол, циклогексан, гептан; 3) сильно тормозящие реакцию — трихлорбензол, кумол; 4) вступающие под влиянием перекиси в реакцию со спиртом — четыреххлористый углерод. Добавка дифенилпикрилгидразила в очень небольших количествах очень сильно замедляет распад перекисей в спиртах и не оказывает влияния на распад в трихлорбензоле.

Все указанные фактические данные, как отметил докладчик, хорошо объясняются предложенной схемой процесса: первичный распад перекиси на RCO_2 или R — радикалы, которые отрывают из спирта водород от углеродного атома, связанного с гидроксилом. Спиртовый радикал вызывает инициированный распад перекиси или, как, например, в случае добавки четыреххлористого углерода, с последним, отрывая хлор и образуя новый трихлорметильный радикал. Таким образом, инициируется цепная реакция. При распаде меченной C^{14} в ядре перекиси бензоила в бензоле доказана «эстафетная» передача радикала в растворителе. По своему действию добавленные к спиртовым растворам перекисей металлы разделяются на следующие группы: 1) металлы, реагирующие с перекисью с образованием солей (Zn); спирт не участвует в реакции; 2) металл (ОН) отдает один электрон перекиси, которая распадается на ацилокси-анион и радикал, реагирующий далее со спиртом; 3) металлы (Pt), катализирующие реакцию перекиси со спиртами. Особое положение занимает ртуть. На холоду образуются с перекисью соли закиси ртути. При проведении реакции в среде бензола или уксусной кислоты при нагревании образуются металлоорганические соединения ртути. Исследование механизма реакции показало, что алкил- или арил-радикалы, а также ацилокси-радикалы при действии на соли ртути органических кислот, вытесняют радикал кислоты, который, распадаясь с выделением CO_2, дает новый радикал, продолжающий цепную реакцию. Реакция декарбоксилирования солей ртути, как отметил докладчик, вызывается также действием света. В прениях по докладу выступил член-корр. АН СССР И. А. Казарновский.

СОДЕРЖАНИЕ

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. Ф. Капустинский. Закон Авогадро и некоторые новые его формулировки . . . 657

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. В. Киселев, В. В. Хопина и Ю. А. Эльтеков. Адсорбция смеси толуола и гептана на силикагелях и сажах . . . 664

В. М. Казакова и Я. К. Сыркин. Диэлектрическая поляризация молекулярных соединений йода и брома. . . . 673

И. Л. Розенфельд, Ф. И. Рубинштейн и В. В. Жебровский. О пассивирующих свойствах пигментов. . . . 679

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

О. А. Реутов. Исследование электрофильных и гомолитических реакций замещения у атома углерода методом изотопного обмена . . . 684

Л. Г. Макарова и Е. А. Грибченко. Разложение борфторидов арилдиазониев в эфирах бензойной кислоты . . . 693

М. Г. Воронков, В. П. Давыдова и Б. Н. Долгов. Исследования в области алкоксисиланов. Сообщение 10. Новый метод синтеза циклических эфиров диалкилсиландиолов и ортокремневой кислоты . . . 698

Д. Н. Андреев и Э. В. Кухарская. О некоторых свойствах связи Si—$C_{арил}$ в кремнеорганических соединениях, содержащих в γ-положении карбоксильную или сложноэфирную группу . . . 702

Б. А. Арбузов, Н. И. Ризположенский и М. А. Зверева. Эфиры этилфосфинистой кислоты и их некоторые превращения. Сообщение 8. Смешанные ангидриды диалкилфосфористой, этилфосфинистой и диэтилфосфинистой кислот . . . 706

М. А. Попов и Н. И. Шуйкин. Каталический синтез нитрилов. Сообщение 1. Цианирование бутанола-1 аммиаком в присутствии никель-глиноземных катализаторов . . . 713

Х. М. Миначев, Н. И. Шуйкин, М. А. Ряшенцева и Н. Ф. Кононов. Исследование свойств окисно-металлических катализаторов реформинга бензинов. Сообщение 4. Реформирование фракции с т. кип. 89,5—126° бензина нефтей Волжско-уральской группы на палладиевом катализаторе, обработанном сероводородом . . . 719

Н. И. Шуйкин, Е. А. Тимофеева и Т. П. Добрынина. Контактно-каталитическая дегидрогенизация изопентана в зависимости от температуры . . . 726

Ал. А. Петров, С. Р. Сергиенко, А. Л. Цедилина, А. Н. Кислинский и Г. Д. Гальперн. Изомеризация насыщенных углеводородов. Сообщение 3. Изомерные превращения цикланов . . . 730

И. Н. Назаров, А. Ш. Шарифканов и К. Ф. Данилова. Гетероциклические соединения. Сообщение 60. Синтетические обезболивающие вещества. XXI. Синтез эфиров α-формы 1-алкенил-2,5-диметил-4-пиперидолов. . . . 739

Я. Л. Гольдфарб и В. К. Зворыкина. Изучение N-окисей некоторых гетероциклических оснований. Сообщение. 1. О получении и свойствах N-окисей никотина . . . 748

М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова, Г. И. Плотникова и Е. В. Дуброва. Исследование в области низкомолекулярной полимеризации. Сообщение 3. Взаимодействие дивинилового эфира с четыреххлористым углеродом . . . 756

Г. С. Колесников и Т. А. Соболева. Карбоцепные полимеры и сополимеры. Сообщение 4. Синтез и полимеризация метилового эфира 4-винилбензойной кислоты . . . 760

Г. С. Колесников, В. В. Коршак и А. П. Супрун. Синтез полиариленалкилов. Сообщение 7. Совместная поликонденсация систем дихлорэтан—бензол—фторбензол и дихлорэтан—хлорбензол—фторбензол . . . 763

Г. С. Колесников, В. В. Коршак и Т. В. Смирнова. Синтез полиариленалкилов. Сообщение 8. Переарилирование дифенилметана . . . 767

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Г. В. Быков. Частоты валентных колебаний и электронные заряды связей С—Н в углеводородах . . . 771

Г. В. Быков. Электронные заряды связей в ацетилене. . . . 773

В. И. Иванов, Н. Я. Леншина и В. С. Иванова. Об особенностях окисления целлюлозы перйодатом натрия и хлоритом натрия . . . 775

Б. М. Михайлов и Т. А. Щеголева. О действии первичных аминов на эфиры алкилхлорборных кислот . . . 777

К. А. Андрианов и А. А. Жданов. Синтез тетракис-(триэтилсилокси) титана и тетракис-(триэтилсилокси)олова 77
А. П. Мещеряков и В. Г. Глуховцев. Синтез 1-циклопропил-2-циклогексилциклопропана 78
Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак, В. В. Курашев, Г. С. Колесников и Б. А. Жубанов. О некоторых фосфорсодержащих полиамидах . . 78
Е. Д. Каверзнева и Ф. В. Шмакова. Выделение углеводсодержащих пептидов из ферментативных гидролизатов яичного альбумина . 78
В. Ф. Миронов и А. Д. Петров. Синтез винил- и β-галогенвинилзамещенных силанов 78
В. К. Зворыкина, Ф. Д. Алашев и Я. Л. Гольдфарб. Получение N-окисей N-метиланабазина 78
В. А. Климова и Г. Ф. Анисимова. Одновременное определение углерода, водорода и азота 79

ПИСЬМА РЕДАКТОРУ

Д. А. Бочвар, И. В. Станкевич и А. Л. Чистяков. Расчет энергии сопряжения для $\bar{S}$-трифенилциклопропенил-катиона 79
Л. Д. Бергельсон и Л. П. Баденкова. Поведение диастереоизомеров при реакциях S_N2 79
М. Ф. Шостаковский, И. А. Чекулаева и Л. В. Кондратьева
М. М. Шемякин, М. Н. Колосов, Ю. А. Арбузов, В. В. Оноприенко и Г. А. Шатенштейн. Путь синтеза кольца А тетрациклинов 79

ХРОНИКА

Никита Александрович Торопов (к пятидесятилетию со дня рождения) . . . 79
Общее собрание Отделения химических наук АН СССР от 27—28 февраля 1958 г. 79

CONTENTS

INORGANIC AND ANALYTICAL CHEMISTRY

A. F. Kapustinsky. Avogadro's Law and Some of Its Recent Developments 65

PHYSICAL CHEMISTRY

A. V. Kiselev, V. V. Hopina and Yu. A. Eltekov. Adsorption of Toluene and *n*-Heptane Mixtures on Silica-Gels and Carbon Blacks . . . 66
V. M. Kasakova and Ya. K. Syrkin. Dielectric Polarization of Iodine and Bromine Molecular Compounds 67
I. L. Rosenfeld, F. I. Rubinstein and V. V. Zhebrovsky. On Some Passivated Properties of Pigments 67

ORGANIC AND ANALYTICAL CHEMISTRY

O. A. Reutov. Studies of Electrophilic and Homolytic Substitution Reactions at Carbon by Means of Isotope-Exchange Method 684
L. G. Makarova and E. A. Gribchenko. Decomposition of Aryldiazonium Boron Fluorides in Benzoic Esters. 69
M. G. Voronkov, V. P. Davydova and B. N. Dolgov. Studies in the Field of Alkoxysilanes. 10. New Method of Synthesis of Cyclic Ethers of Dialkylsilanediols and Ortho-Silicic Acid 698
D. N. Andreev and E. V. Kukharskaya. On Some Properties of Si—C_{aryl} Bond in Silico-organic Compounds Containing Carboxyl and Ester Groups in γ-Position 702
B. A. Arbuzov, N. I. Rispolozhensky and M. A. Zvereva. Esters of Ethylphosphinic Acid and Some of Their Transformations. 8. Mixed Anhydrides of Dialkylphosphorous, Ethylphosphinous and Diethylphosphinous Acids 706
M. A. Popov and N. I. Shuikin. Catalytic Synthesis of Nitriles. 1. Cyanidation of Butanol-1 by Ammonia in Presence of Nickel-Alumina Catalysts 713
Kh. M. Minachev, N. I. Shuikin, M. A. Ryashentseva and N. F. Kononov. Study of the Properties of Gasoline Reforming Metal-Oxide-Catalysts. 4. Reforming of 89.5—126°C Gasoline Fraction from Petroleums of the Volga-Urals Group on Palladium Catalyst Treated with Hydrogen Sulphide 719
N. I. Shuikin, E. A. Timofeeva and T. P. Dobrynina. Contact-Catalytic Dehydrogenation of Isopentane. Effect of Temperature 726
Al. A. Petrov, S. R. Sergienko, A. L. Tsedilina, A. N. Kislinsky and G. D. Galpern. Isomerization of Saturated Hydrocarbons. 3. Isomeric Conversions of Cyclanes 730

I. N. Nazarov, A. Sh. Sharifikov and K. F. Danilova. Heterocyclic Compounds. 60. Synthetic Anaesthetic Substances. XXI. Synthesis of α-Isomer Esters of 1-Alkenyl-2,5-dimethyl-4-piperidols . . . 739
Ya. L. Goldfarb and V. K. Zvorykina. Investigation of Heterocyclic Basis N-Oxides. 1. Preparation and Some Properties of Nicotine N-Oxides . 748
M. F. Shostakovsky, A. V. Bogdanova, G. I. Plotnikova and E. V. Dubrova. Investigation in the Field of Low-molecular Polymerization. 3. Interaction between Divinyl Ether and Carbon Tetrachloride . 756
H. S. Kolesnikov and T. A. Soboleva. Carbochain Polymers and Copolymers. 4. Synthesis and Polymerization of Methyl-4-Vinylbenzoate 760
H. S. Kolesnikov, V. V. Korshak and A. P. Suprun. Synthesis of Polyarylenalkyls. 7. Copolycondensation of Systems «Ethylene Dichloride-Benzene-Fluorobenzene» and «Ethylene Dichloride-Chlorobenzene-Fluorobenzene» . . . 763
H. S. Kolesnikov, V. V. Korshak and T. V. Smirnova. Synthesis of Polyarylenalkyls. 8. Transarylation of Diphenylmethane . . . 767

SHORT COMMUNICATIONS

G. V. Bykov. Frequency of Valence Alterations and Electronic Charges of C—H Bonds in Hydrocarbons . . . 771
G. V. Bykov. Electronic Charges of Bonds in Acetylene . . . 773
V. I. Ivanov, N. Ya. Lenshina and V. S. Ivanova. Concerning Certain Particularities in Oxidation of Cellulose by Sodium Periodate and Sodium Chlorite 775
B. M. Mikhailov and T. A. Shchegoleva. Effect of Primary Amines on the Esters of Alkylchloroboron Acids . . . 777
K. A. Andrianov and A. A. Zhdanov. Synthesis of Tetrakis (Triethylsiloxy)-Titanium and Tetrakis (Triethylsiloxy)-Tin . . . 779
A. P. Meshcheryakov and V. G. Glukhovtsev. Synthesis of 1-Cyclopropyl-2-Cyclohexyl-Cyclopropane . . . 780
T. M. Frunze, V. V. Korshak, V. V. Kurashev, H. S. Kolesnikov and B. A. Zhubanov. On Some Polyamides Containing Phosphorus. . 783
E. D. Kaverzneva and F. V. Shmakova. Isolation of Glycopeptides from Enzymatic Hydrolysates of Ovalbumin. . . 785
V. F. Mironov and A. D. Petrov. Synthesis of Vinyl- and β-Vinyl-halogenated Silanes . . . 787
V. K. Zvorykina, F. D. Alashev and Ya. L. Goldfarb. Preparation of N-Methylanabasine N-Oxides . . . 788
V. A. Klimova and G. F. Anisimova. Simultaneous Determination of Carbon, Hydrogen and Nitrogen. . . . 791

LETTERS TO THE EDITOR

D. A. Bochvar, I. V. Stankevich and A. L. Chistyakov. Calculations of Resonance Energy for S-Triphenylcyclopropenyl-cation . . . 793
L. D. Bergelson and L. P. Badenkova. Behaviour of Diastereoisomers in S_N2-Reactions . . . 793
M. F. Shostakovsky, I. A. Chekulaeva and L. V. Kondratieva . . 794
M. M. Shemyakin, M. N. Kolosov, Yu. A. Arbuzov, V. V. Onoprienko and G. A. Shatenstein. Synthetic Approach to the Ring A of Tetracyclines . . . 794

CHRONICLE

Nikita Alexandrovich Toropov (On the occasion of his 50th birthday) . . . 796
General Meeting at the Department of Chemical Sciences of the Academy of Sciences of the USSR, February 27—28, 1958 . . . 796

Опечатка

В журнале «Изв. АН СССР, Отделение химических наук», № 5 на стр. 592 в исправленной формуле Хб схемы (2) допущены новые ошибки. Формулу следует читать так:

```
        CH2
  J.   //
    `N—CH3  N—CHO
     |       |
    H2C     CH2
      \ ___ /
H3C — //     \\— CH3
      \  S  /
```

Хб